

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava

Hornicko-geologická fakulta

Institut environmentálního inženýrství

BIODEGRADACE DOC PŘI PROCESU SOLIDIFIKACE

**BIODEGRADATION OF DOC DURING THE PROCESS OF
SOLIDIFICATION**

Diplomová práce

Autor:

Bc. Václav Kunc

Ostrava 2013

VŠB - Technická univerzita Ostrava
Hornicko-geologická fakulta
Institut environmentálního inženýrství

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Václav Kunc**
Studijní program: N2102 Nerostné suroviny
Studijní obor: 3904T022 Zpracování a zneškodňování odpadů
Téma: Biodegradace DOC při procesu solidifikace
Biodegradation of DOC during the Process of Solidification

Zásady pro vypracování:

1. Úvod
2. Cíl diplomové práce
3. Současný stav poznatků v řešené problematice
4. Vlastní návrh nových metod úpravy
 - 4.1 Teoretické důvody pro navržení těchto metod
 - 4.2 Návrh laboratorních zkoušek
 - 4.3 Zhodnocení výsledků zkoušek v laboratorním prostředí
 - 4.4 Soulad se současnou legislativou
 - 4.5 Návrh na zavedení do výrobní a průmyslové praxe v případě úspěšných výsledků
5. Závěr

Seznam doporučené odborné literatury:


1. VACENOVSKÁ, B.; DROCHYTKA, R. Nové možnosti likvidace tekutých nebezpečných odpadů solidifikací. *Odpadové fórum*. 2008, 4, s. 3270-3274. ISSN 978-80-02-02011-0.
2. MEANS, J.L.; SMITH, L.A. *The Application of Solidification/Stabilization to Waste*. Vyd. 1. Boca Raton : Lewis Publishers, 1994. 334 s. ISBN 978-15-667-0080-1.
3. KAFKA, Z. Kontaminanty v odpadech a jejich vyluhování. *Odpady*. 2002, 12, 9, s. 24-28. ISSN 1210-4922.

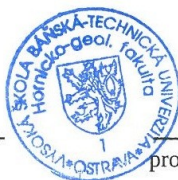
Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.


Vedoucí diplomové práce: **Mgr. Eva Pertile, Ph.D.**

Datum zadání: 31.10.2012

Datum odevzdání: 30.04.2013


prof. Ing. Vojtech Dirner, CSc.
vedoucí institutu




prof. Ing. Vladimír Slivka, CSc., dr.h.c.
děkan fakulty

Prohlašuji, že:

- Celou diplomovou práci včetně příloh, jsem vypracoval samostatně a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.
- Byl jsem seznámen s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. – autorský zákon, zejména § 35 – využití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a využití díla školního a § 60 – školní dílo.
- Beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB – TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§ 35 odst. 3).
- Souhlasím s tím, že jeden výtisk diplomové práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB – TUO k prezenčnímu nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci, obsažené v Záznamu o závěrečné práci, umístěném v příloze mé diplomové práce, budou zveřejněny v informačním systému VŠB – TUO.
- Souhlasím s tím, že diplomová práce je licencována pod Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 Unported licencí. Pro zobrazení kopie této licence, je možno navštívit <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/>
- Bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu o komerční využití z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- Bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu komerčnímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).

V Mostě dne 30. 4. 2013

Bc. Václav Kuncel



Poděkování

Rád bych touto cestou vyjádřil poděkování Mgr. Evě Pertile, PhD., za její cenné rady a trpělivost při vedení mé diplomové práce. Dále děkuji laborantkám uranových dolů DIAMO s.p. za nezištnou pomoc, bez níž by nemohla praktická část mé diplomové práce vzniknout.

Anotace

Diplomová práce pojednává o možnosti úpravy obsahu rozpuštěného organického uhlíku v procesu solidifikace a stabilizace. Parametr DOC jako stanovovaný kontaminant odpadů ukládaných na skládku, musí být z odpadů odstraňován. Změna obsahu DOC je navržena na základě úpravy receptur solidifikace a stabilizace. Do závěrečné fáze úpravy, do stádia vyžrávání odpadu, je navrženo vřazení procesu biodegradace. Tento postup není dosud odzkoušen. Organické látky jsou běžně biodegradovány ve formě rozpustných uhlovodíků. Lze předpokládat, že chemismus této reakce bude podobný i ve fázi vyžrávání stabilizátu. Navrhl jsem vložit tento krok do receptury solidifikace, stabilizace, kterou použiji pro své měření. Sledovaným parametrem pak bude koncentrace DOC v odpadech vstupujících do procesu úprav a jeho výsledná koncentrace ve vyžrálém solidifikátu, stabilizátu. Optimálním výsledkem je snížení obsahu rozpuštěného organického uhlíku (DOC) pod úroveň meze dané legislativou (vyhláška č. 294/2005 Sb. „O podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu“).

Klíčová slova

Biodegradace, solidifikace, solidifikát, solidifikační jednotka, stabilizace odpadů, nebezpečný odpad, tekutý odpad, rozpuštěný organický uhlík (DOC), celkový organický uhlovodík (TOC).

Annotation

The thesis discusses the possibility of editing the content of soluble organic carbon in the process of solidification and stabilization. The end-DOC as a contaminant of waste going to landfill, the waste must be removed. Changing the contents of DOC is designed based on the modifications recipes solidification and stabilization. In the final phase of treatment, the stage of maturation waste, is designed Insertion process of biodegradation. This procedure is not yet standardized. Organic substances are commonly biodegraded in the form of soluble hydrocarbons. It can be assumed that the chemistry of this reaction will be similar in stage of maturation stabilizer. It is proposed to insert this step in the recipe solidification, stabilization. Parameter monitored the concentration of DOC in waste entering the editing process and the resulting concentration in aged solidificate, stabilizer. The optimal result is the reduction of soluble organic carbon (DOC) below the limits of the legislation (Decree 294/2005 Coll. "The conditions of waste in landfills and their use on the surface").

Key words

Biodegradation, solidifikation, product of solidification, solidification unit, waste stabilization, hazardous waste, liquid waste, soluble organic carbon (DOC), total organic carbon (TOC).

Obsah

1.	ÚVOD	1
2.	CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE	6
3.	LEGISLATIVNÍ ÚPRAVA V OBLASTI ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ	7
3.1	Provázanost státní legislativy s legislativou Evropské unie	8
3.2	Legislativa související s povinnostmi původce	9
3.3	Správní orgány, příslušné k rozhodování a kontrole	10
3.4	Návrh zřízení a jeho provozování	11
3.5	Soulad se současnou legislativou	12
4.	SOUČASNÝ STAV POZNATKŮ V ŘEŠENÉ PROBLEMATICE	14
4.1	Současné postupy při stabilizaci a solidifikaci ropných uhlovodíků	15
4.2	Definice solidifikace a stabilizace odpadu	16
5.	PRAKTICKÁ ČÁST	20
5.1	Metodika odběru pracovního materiálu	20
5.2	Metodika odběru vzorku	20
5.3	Metodika analýz vzorků	20
5.4	Hodnocení získaných údajů	21
5.5	Metodika vlastního návrhu úpravy odpadů	21
6.	VLASTNÍ NÁVRH NOVÝCH METOD ÚPRAVY	22
6.1	Vybrané bakterie k nově navržené úpravě	22
6.1.1	Bio-enzymatický přípravek na ropné látky - HCT PLUS	22
6.1.2	Bio-enzymatický přípravek pro rozklad celulosy PPT PLUS	23
6.2	Teoretické důvody pro navržení těchto metod	24
6.3	Vlastní návrh nového technologického postupu	25
6.3.1	Návrh pracovního postupu	28
6.4	Návrh laboratorních zkoušek	32
6.5	Vyhodnocení výsledků zkoušek v laboratorním prostředí	32
7.	Závěr	39
	Seznam použité literatury	42
	Seznam obrázků	45
	Seznam tabulek	45

Seznam zkratk

BRKO	biologicky rozložitelné komunální odpady
BSK	Biologická spotřeba kyslíku
BPS	Bioplynná stanice
C ₁₀ – C ₄₀	Uhlovodíky obsahující 10 až 40 uhlíkových atomů v molekule
ČIŽP	Česká inspekce životního prostředí
ČOV	Čistírna odpadních vod
ČSN-EN	Česká verze evropské normy
DOC	Rozpuštěný organický uhlík
EIA	Posuzování vlivu na životní prostředí
E-PRTR	Evropský registr úniků a přenosů znečišťujících látek
CHSK	Chemická spotřeba kyslíku
IPPC	Integrovaná prevence a minimalizace znečištění životního prostředí
IRZ	Integrovaný registr znečišťovatelů
ISPOP	Integrovaný systém plnění ohlašovacích povinností
KHS	Krajská hygienická stanice
KO	Komunální odpad
KÚ	Krajský úřad
MŽP	Ministerstvo životního prostředí
NEL	Nepolární extrahovatelné látky
ODPAD „N“	Odpad kategorie nebezpečný
ODPAD „O“	Odpad kategorie ostatní
ORP	Obec s rozšířenou působností
PCB	Polychlorované bifenylly
pH	Záporný dekadický logaritmus hydroxylových iontů
RAS	Rozpuštěné anorganické soli
SEA	Posuzování vlivů koncepcí a územně plánovacích dokum. na ŽP
S-IO	Skládka typu inertní odpad
S-NO	Skládka typu nebezpečný odpad
S-OO	Skládka typu ostatní odpad
TOC	Celkový organický uhlík
VOC	Těkavé organické látky

1. ÚVOD

Ve své bakalářské práci jsem řešil problematiku obsahu DOC v solidifikovaných a stabilizovaných odpadech. Problematika byla řešena jak z pohledu legislativy, tak i z pohledu vlastního zpracování odpadů. Bylo hodnoceno využití jednotlivých procesů úprav a jejich účinnost pro různé typy odpadů. Výsledkem mé práce bylo posouzení úspěšnosti snížení koncentrace DOC ve výluhu solidifikovaných, stabilizovaných odpadů. Dále jsem hodnotil vliv změny legislativy, kdy část platné vyhlášky č. 383/2001 Sb. nahradila nová vyhláška č. 294/2005 Sb. „O podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu“¹, která zavedla parametr DOC jako limitní kontaminant pro možnost ukládání odpadů na skládky a to včetně protichůdných podmínek upravujících tato pravidla, nebo špatný způsob uvedení této legislativní změny do praxe. Nakonec jsem vyhodnocoval nevhodné stabilizační procesy úprav, které si nejsou schopny zásadním způsobem poradit se zvýšeným obsahem DOC v přijímaných odpadech. V závěru mé práce se otevřely další nevyřešené otázky v této problematice.

Nakládání s odpady, ostatními i nebezpečnými, je z pohledu kontroly státní správy a platné legislativy čím dál přísněji sledované. S neustálým vývojem legislativy a úpravami zákonů a vyhlášek (viz kapitola 3 „Legislativní úprava v oblasti životního prostředí“) získalo odpadové hospodářství na složitosti. Navrhnout efektivní způsoby odstraňování odpadů je nyní, v období ekonomické krize a to je myšleno jak obecně, tak cíleně, prioritní záležitostí nejen ekologickou, ale také ekonomickou. Tak, jak se s každou novelou mění a upravuje nakládání s jednotlivými druhy odpadů, musí se měnit i přístup jednotlivých firem, které s odpady nakládají a hlavně těch, které odpady odstraňují. Jejich technologie se musí upravit, protože se často stávají nevyhovujícími nebo jsou jejich postupy a receptury úprav odpadů nedostatečné.

Uvedením do praxe prováděcího předpisu tak zásadního významu, jako je vyhláška č. 294/2005 Sb. „O podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu“,¹ bez předchozích analýz, prověření odpadů, zjištění možností a účinnosti technologií, přineslo mnoho problémů původcům i zpracovatelům odpadů. Původní úvaha MŽP byla logická. Donutit původce, aby své odpady, které lze upravit nebo využít, neukládali na skládkách typu S-NO. Na základě této skutečnosti byl stanoven takový

„zbytečný“ parametr, který neovlivňuje životní prostředí a pro něho také záměrně velice nízký limit (100 mg/l) ve výluhu.

Možnosti úpravy odpadů jsou například metoda solidifikace, stabilizace nebo termické využití. A to mělo být cílem myšlenky, převést „nebezpečné“ odpady na „ostatní“ tedy s menšími dopady na životní prostředí. Přesto však šla změna legislativy dál a určila parametr DOC jako limitní i pro ukládání odpadů na skládky typu S-OO. Zde dokonce stanovila hodnotu limit 80 mg/l ve výluhu odpadů.

Tím jsem se dostal k prvnímu problému. Místo aby byly přesunuty nebezpečné odpady ze skládek S-NO k procesům úprav, bylo nutné začít řešit, jak upravit odpady tak, aby z nich byl odstraněn DOC, neboť i upravené odpady je nutné ukládat na skládky. Stále je zde tedy ta zásadní a důležitá otázka proč MŽP uvedlo ve změně legislativy limit DOC pro ukládání na skládky typu S-NO i S-OO (obrázek 1), jestliže nabyly řešeny zásadní otázky pro nakládání s těmito druhy odpadů:

- Které odpady DOC obsahují a v jakém množství?
- Jsou postupy na jejich odbourání? Jak jsou účinné?
- Co s odpady, které nelze upravit pod limit povolený pro uložení na skládku?



Obrázek 1: Letecký pohled, skládka Ďáblice (A.S.A. spol. s r.o., 2009)

Za jasně prokazatelné odstranění zvýšeného obsahu DOC (nad výše uvedené limity) považovalo MŽP termické odstranění odpadu. Jsou však i odpady, které jsou

nehořlavé nebo mají podíl nespalitelné složky vysoký. U nich je termická metoda úpravy nákladná nebo technicky neřešitelná.

Nyní se dostávám i k druhému problému v této části legislativy, vyhlášky č. 294/2005 Sb. „O podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu“, který již není tak závislý na technologiích ale poukazuje na omezení, která jsou v této vyhlášce¹ zakotvena.

V jedné části vyhlášky (příloha č. 4, odstavec 6, písmeno c) je uvedeno:

„Limit obsahu DOC v odpadech ukládaných na skládku typu S-OO je 80 mg/l ve výluhu.“ Pokud chce provozovatel ukládat na svou skládku typu S-OO odpady s vyšším obsahem DOC, vyhláška mu povolí změnu limitu až do koncentrace 320 mg/l ve výluhu, ovšem pouze u odpadů, které:

- budou od jasně deklarovaného původce,
- ze stále stejné technologie,
- pod stále stejným kódem odpadu,
- budou takto uvedeny ve schváleném provozním řádu skládky, která je bude přijímat.

Tyto informace musí být uvedeny v provozním řádu zařízení. Vzhledem k tomu, že tato zařízení na odstraňování odpadů podléhají schvalovacímu řízení podle zákona č. 76/2002 Sb²., O integrované prevenci“, stojí každá změna, kterou vyvolá provozovatel 10 000 Kč jako poplatek pro Krajský úřad a další náklady nese dopracování předkládané dokumentace.

V druhé části vyhlášky (příloha č. 4, odstavec 9, písmeno e) je uvedeno:

Pokud se však některá společnost touto cestou vydá, např. proto, že má zároveň jednotku solidifikace a stabilizace, kde je toto navýšení dobře využitelné, **NESMÍ** potom jako provozovatel zařízení skládky typu S-OO ukládat do tohoto zařízení žádné nebezpečné odpady. **A tato klauzule je uvedena ve stejné vyhlášce, která zároveň přinesla možnost ukládat na skládky S-OO, do sektorů k tomu určených, odpady s obsahem azbestu!**

To byla velice dobrá a dlouho očekávaná změna. Je důležité si uvědomit dva zásadní údaje. Solidifikované a stabilizované odpady nemají i s parametrem DOC žádný vliv na azbestové materiály. Dále, že tyto odpady jsou ideální překryvnou vrstvou pro

takové sektory. Nemožnost ukládání některých z těchto typů odpadů má velice nepříznivý ekonomický dopad. Největší podíl v produkci odpadů s obsahem azbestu má v současné době především komunální sféra (obrázek 2).



Obrázek 2: Azbest v komunální sféře³

Výměna krytin střech, obkladů domů a další materiály. Všichni tito drobní původci musí ukládat tyto odpady v souladu se zákonem o odpadech⁴, ale je nutné uvážit také ekonomické hledisko v úrovni drobných původců, kdy vzdálenost vhodného koncového zařízení může být limitujícím faktorem pro realizaci jednotlivých rekonstrukcí. Legislativně se tedy znesnadňuje odstraňování materiálu s obsahem azbestu z obytných i komerčních objektů. Což je proti logice původního požadavku provozovatelů skládek na úpravu legislativy.

Jak se tedy v praxi vyrovnat s dopadem legislativy na podmínky ukládání odpadů na skládky. V současné době, kdy technologie neumožňují dostatečnou úpravu odpadů a provozovatelé potřebují své odpady ukládat a potřebují peníze za odpady od původců, je zřejmé že může docházet i k nedodržování platné legislativy v této oblasti.

Je tedy nutno změnit a doplnit stávající technologické procesy a navrhnout nové postupy tak, aby vyhovovaly výše popsané právní úpravě pro nakládání s odpady

s obsahem DOC (vyhlášky č. 294/2005 Sb.¹). Pro hodnocení postupů odstraňování odpadů je samozřejmě rozdíl, zda se jedná o odpady ostatní nebo nebezpečné a zda jsou v konzistenci kapalné nebo pevné. Ve spoustě odpadů by bylo možné provést biodegradaci látek na bázi rozpustných nebo vyluhovatelných organických uhlovodíků. Problém je samozřejmě v ekonomice.

Pokud odpad nejprve podrobím úpravě a teprve následně uložím na skládku typu S-OO, platím vlastně dva procesy úpravy odpadů, což pro původce postrádá efekt, logiku a účelnost. Výsledkem pak je, že provozovatel zařízení na úpravu, odstranění odpadu je tlačěn ke změnám v technologii úpravy a zpracování a to bez ohledu na platnou legislativu.

2. CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem předložené diplomové práce je návrh a prvotní odzkoušení nové metodiky úpravy odpadů se zvýšeným obsahem DOC při procesu úpravy solidifikací a stabilizací. Tyto odpady nereagují dobře na úpravu stávajícími způsoby solidifikace a stabilizace. Hodnota obsahu DOC není dostatečně snížena pro odpady s jeho vyšší koncentrací.

Jinak vysvětleno, obsah organických látek není z matrice odstraněn, ale je pouze stíněn procesem stabilizace. Koncentrace DOC je snížena původní úpravou cca na jednu čtvrtinu až pětinu. To znamená, snížení obsahu DOC nemusí nedosáhnout úrovně, kdy je možné odpady uložit na skládku, tak jak byl původní záměr se solidifikovanými a stabilizovanými odpady.

V mém návrhu nové metodiky bude odzkoušeno zavedení procesu biodegradace do procesu vyzrávání solidifikátu a stabilizátu. Použity budou jak kultury bakterií pro odbourávání ropných látek v běžném procesu biodegradace, tak i kultury pro odbourávání organických látek neropného původu.

Cílem diplomové práce je zjistit, zda je v principu možné tuto metodu navrhnout pro aplikaci do technologických procesů úpravy odpadů. Není podstatné přesné zjištění účinnosti této metody. Jde o možnost navržení nové metodiky pro úpravu stabilizátů. Odpadů, které by měly být upravovány touto technologií, je velké množství a jejich kombinace je nekonečná, stejně jako existuje velké množství druhů bakterií. Tato práce je pouze pilotní, nezabývá se proto návrhem konkrétní receptury.

Pokud se však tato metodika biodegradace v základních zkouškách a hodnocení ukáže jako provozuschopná, může být odzkoušena v poloprovozních testech. Proces specifikace postupu úpravy by byl tématem spíše pro disertační práci.

3. LEGISLATIVNÍ ÚPRAVA V OBLASTI ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

V rámci legislativy České republiky, má většinu řídicích mechanismů v oblasti životního prostředí Ministerstvo životního prostředí ČR, s výjimkou nakládání s vodou, které má v patronaci Ministerstvo zemědělství ČR. V rámci součinnosti při uplatňování zákonů v oblasti ŽP jsou samozřejmě zapojena i další ministerstva, jako Ministerstvo průmyslu ČR, které je dotčené jak dopadem zákonů, tak i velkou měrou působí v oblasti produkce odpadů, znečištění ovzduší a znečištění vod. Čtvrtým je Ministerstvo zdravotnictví ČR, které prostřednictvím KHS dozoruje nakládání s odpady s ohledem na veřejné zdraví. Pátým je potom Ministerstvo financí ČR, které především ovlivňuje přísun prostředků ze státního rozpočtu.

Má diplomová práce vychází především ze zákona 185/2001 Sb., „O odpadech“ a jeho prováděcích vyhlášek. Zásadně se dotýká, díky technologickým procesům solidifikace, stabilizace a skládkování vyhlášky 294/2005 Sb. „O podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu“, okrajově i zákona 254/2001 Sb., „O vodách (vodní zákon)“ a 201/2012 Sb., „O ochraně ovzduší“, dále samozřejmě také o jejich prováděcí vyhlášky. Z těch základních lze vyjmenovat následující:

- Zákon č. 185/2001 Sb., „O odpadech“ a o změně některých dalších zákonů⁴.
- Zákon č. 154/2010 Sb. „O předcházení vzniku odpadů a o nakládání s nimi při dodržování ochrany životního prostředí“⁵.
 - Vyhláška č. 381/2001 Sb., kterou se stanoví „Katalog odpadů, Seznam nebezpečných odpadů a seznamy odpadů a států pro účely vývozu, dovozu a tranzitu odpadů a postup při udělování souhlasu k vývozu, dovozu a tranzitu odpadů“.⁶
 - Vyhláška č. 383/2001 Sb. „O podrobnostech nakládání s odpady“⁷.
 - Vyhláška č. 294/2005 Sb. „O podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu“.¹
- Zákon č. 76/2002 Sb., „O integrované prevenci“ a o změně některých souvisejících zákonů.²
 - Vyhláška č. 554/2002 Sb., „Kterou se stanoví vzor žádosti o vydání integrovaného povolení, rozsah a způsob jejího vyplnění“.⁸

- Zákon č. 100/2001 Sb., „O posuzování vlivů na životní prostředí“ a o změně některých souvisejících zákonů.⁹
- Zákon č. 25/2008 Sb., „O integrovaném registru znečišťování životního prostředí a integrovaném systému plnění ohlašovacích povinností v oblasti životního prostředí a o změně některých zákonů.“¹⁰
- Zákon č. 201/2012 Sb., „O ochraně ovzduší“ a o změně některých souvisejících zákonů.¹¹
 - Vyhláška č. 415/2012 Sb., „O stanovení emisních limitů“.¹²

Ministerstvo zemědělství ČR, pod které spadá nakládání s vodami, má na starosti následující legislativu:

- Zákon č. 254/2001 Sb., „O vodách (vodní zákon)“ a o změně některých souvisejících zákonů.¹³
 - Vyhláška č. 123/2012 Sb., „O výpočtu poplatků za vypouštění odpadních vod do vod povrchových“.¹⁴
 - Vyhláška č. 450/2005 Sb., „O prevenci závažných havárií“ o náležitostech nakládání se závadnými látkami a náležitostech havarijního plánu, způsobu a rozsahu hlášení havárií, jejich zneškodňování a odstraňování jejich škodlivých následků.¹⁵

3.1 Provázanost státní legislativy s legislativou Evropské unie

Legislativa české republiky musí mít implementovány základní směrnice Evropské unie. Část byla přijata v rámci přístupových smluv před přijetím do společenství Evropské unie. Další změny proběhly v rámci nastavených přechodných období. Z hlediska zákona o odpadech bych zde chtěl vyjmenovat jen ty nejdůležitější:

- **Směrnice Rady č. 99/31/EC o skládkách odpadů.** Základním cílem směrnice je zajistit opatření, postupy a návody pro předcházení nebo omezování negativních účinků skládkování odpadů na životní prostředí a zdraví populace. Směrnice vyžaduje, aby členské státy přijaly opatření k dosažení tohoto cíle, zahrnující úpravu odpadů před uložením na skládku, postupné omezování společného skládkování nebezpečných a ostatních odpadů a kontrolu uzavření skládek a následnou péči o ně.

Základní dokument, ze kterého vyšla legislativa odpadového hospodářství. Zákon č. 185/2001 Sb., „O odpadech“ a o změně některých dalších zákonů a jeho prováděcí vyhlášky.¹⁶

- **Směrnice Rady č. 86/278/EHS** ze dne 12. června 1986 o ochraně životního prostředí a zejména půdy při používání kalů z čistíren odpadních vod v zemědělství, ve znění směrnice 91/692/EHS a nařízení č. 807/2003.¹⁷
- **Směrnice Rady č. 87/217/EHS** ze dne 19. března 1987 o předcházení a snižování znečištění životního prostředí azbestem, ve znění směrnice 91/692/EHS a nařízení č. 807/2003.¹⁸
- **Směrnice Rady č. 91/689/EHS** ze dne 12. prosince 1991 o nebezpečných odpadech, ve znění směrnic 94/31/ES a 2008/98/ES a nařízení č. 166/2006.¹⁹
- **Směrnice Rady č. 96/59/ES** ze dne 16. září 1996 o odstraňování polychlorovaných bifenyly a polychlorovaných terfenyly (PCB/PCT).²⁰

3.2 Legislativa související s povinností původce

V procesu vzniku odpadu, jeho shromažďování i předání je veškerá povinnost vztahována na původce odpadů. Přesto však je mezi původcem odpadu a osobou oprávněnou k převzetí je velká provázanost legislativy. Povinnosti jsou nastavené pro obě strany a vychází ze zákona 185/2001 Sb., „O odpadech“ a o změně některých dalších zákonů⁴ a prováděcí vyhlášky 383/2001 Sb. „O podrobnostech nakládání s odpady“⁷. Pro původce odpadů jsou povinnosti spojené s legislativou odpadů jiné než pro provozovatele zařízení na odstraňování odpadů. Zákon o odpadech nepřizpůsobuje povinnosti velikosti firmy.

Legislativa je natolik složitá, že jen základní povinnosti původce odpadů jsou předmětem několika paragrafů zákona. Malé i střední firmy si musí často najímat externí ekology i pro plnění těchto základních povinností. I zde platí, že neznalost zákona neomlouvá a legislativa není zcela optimální, protože jsou v ní mezery a nedokonalosti, které dopadají na drobné i větší původce odpadů.

Pro osoby oprávněné dle zákona o odpadech, to znamená například pro provozovatele zařízení k nakládání s odpady, kde je oblast životního prostředí součástí produktu, který firma nabízí, jsou firemní ekolog – legislativní správa – nezbytnou součástí

managementu. Spolu s provozem zařízení na sběr, výkup, využití a odstraňování odpadů jsou velice důležité i ostatní části legislativy. Jedná se především o zákony a prováděcí předpisy na ochranu ovzduší a ochranu vody, legislativy integrované prevence, včetně sledování a vyhodnocení vlivu na životní prostředí EIA. Samozřejmě jsou to i další právní předpisy, například pro nakládání s látkami obsahujícími PCB, vyhlášky a normy, stanovující pravidla pro výstavbu a provoz skládek.

Vzhledem k tomu, že ve své diplomové práci se chci primárně zabývat technologií a recepturami provozovatele, nebudou povinnosti původců i povinnosti provozovatelů rozebrány příliš podrobně.

3.3 Správní orgány, příslušné k rozhodování a kontrole

Příslušnými orgány pro provozovatele zařízení k nakládání s odpady jsou krajské úřady dle místa provozovny (nikoliv sídla). Tyto jsou oprávněné k vydávání stanovisek a rozhodnutí. Dále jsou to příslušné magistráty obcí s rozšířenou působností, do jejichž katastru provozovatel a zařízení spadá. Nakonec zde musím zmínit institut z hlediska kontroly nejdůležitější, a sice ČIŽP (Česká inspekce životního prostředí).

Každý provozovatel „Zařízení na odstraňování nebo využití odpadu“ je povinen jej provozovat:

- podle platného provozního řádu,
 - schváleného buď složkovým rozhodnutím o „Souhlasu k provozování zařízení na odstranění odpadů“,
 - nebo schváleno „Integrovaným rozhodnutím k provozování zařízení na odstraňování odpadů“, které vydá příslušný krajský úřad, odbor životního prostředí.

Toto rozhodnutí „Souhlas k provozování zařízení“ vydá příslušný krajský úřad, odbor životního prostředí. Ve složkovém řízení dle zákona o odpadech⁴ je toto rozhodnutí pouze na dané zařízení bez dalších dotčených částí, jako například vodoprávní část, ochrana ovzduší apod. V rámci integrované prevence dle zákona o integrované prevenci² je tento rozhodnutím a souhlasem kompletním za všechny složky příslušného odboru.

Součástí těchto rozhodnutí a platného provozního řádu je i soupis odpadů, které smí provozovatel do svého zařízení přijmout. Popsaná technologie a pracovní postupy, případně receptury jednotlivých úprav. Příslušný magistrát obce s rozšířenou působností (ORP) se vyjadřuje pouze k některým vodoprávním úkonům. Například čerpání podzemních a povrchových vod, havarijním plánům apod. Krajský úřad i magistrát obce s rozšířenou působností mají v rámci odboru své kontrolní pravomoci. Mohou provádět kontrolní činnost v souvislosti s nakládáním s odpady dle zákona o odpadech⁴, mohou zahájit správní řízení a na jeho základě udělit pokutu.

Poslední institucí je Česká inspekce životního prostředí (ČIŽP). Ta však obecně nemá žádné pravomoci k udělení souhlasů, je především poradním orgánem pro příslušný krajský úřad. Pravomoc ČIŽP je pouze v kontrole. Je nejvyšším kontrolním orgánem v oblasti environmentu, má nezpochybnitelné právo vstupu do vybraných prostor a zařízení kde se nakládá s odpadem. Přímou spolupracuje s policií ČR a Celní správou. Může však ve své pravomoci zakázat činnost, pozastavit platnost příslušných souhlasů, zahájit správní (přestupkové) řízení. Má právo vstupu téměř kamkoliv (výjimku tvoří snad pouze báňský zákon a dozor báňského úřadu), může si okamžitě vyžádat podporu policie ČR, nemusí se ohlašovat a má právo ze svého rozhodnutí například okamžitě zastavit stavbu, chod provozu, nakládání s odpadem apod. Má také právo udělit pokutu a odvolacím orgánem je pouze příslušné ministerstvo.

Mezi základní rozhodující orgány pro provozovatele zařízení jsou příslušné krajské úřady, které jsou oprávněné k vydávání souhlasných stanovisek. Dále příslušné magistráty obcí s rozšířenou působností, do jejichž katastru provozovatel a zařízení spadá. Nakonec institut z hlediska kontroly nejdůležitější, a sice Česká inspekce životního prostředí.

3.4 Návrh zřízení a jeho provozování

Z hlediska povinností vyplývajících ze zákona o odpadech, není důležité, zda se provozovna zabývá solidifikací, stabilizací nebo biodegradací. Je ale důležité její zařazení dle činnosti podle přílohy 3 zákona o odpadech³ a požadavek na splnění legislativních povinností, důležitých pro schválení jejího provozu. Pro samotné provozování zařízení

a z hlediska evidencí a povinnosti hlášení jednotlivým organizacím lze tento sled povinností rozřazovat pro ty nejdůležitější systémy následovně:

- V rámci záměru si budoucí provozovatel může požádat o tzv. „Souhrnné stanovisko“, které mu příslušný úřad vydá. V něm jsou uvedené předběžné povinnosti pro provozovatele.
- V prvním kroku se jedná o to, zda provozovna musí mít „Posouzení vlivu na životní prostředí“ tzv. EIA. Podle zákona č. 100/2001 Sb. se určí, zda proces, proběhne prvním kolem „Zjišťovacím řízením“ a to rozhodne, jestli se bude nebo nebude posuzovat vliv na životní prostředí, a který úřad se toho ujme (krajský úřad nebo MŽP).⁹ Případně přejde podle zákona č. 100/2001 Sb. rovnou k rozhodnutí o povinnosti posoudit vliv na životní prostředí.
- Ve druhém kroku se jedná o to, zda je provoz povinen podat žádost o souhlas dle IPPC.
- Za třetí, zjistit zda je povinnost provozovatele provozovnu zařadit mezi zdroje znečištění ovzduší, zda je nutnost mít rozptylové studie apod.
- Čtvrtou povinností jsou kontrolní mechanismy jako odběry vzorků, měření, výpočty znečištění, hodnocení provozu.
- Pátou je povinnost provozovatele zařadit nebo nezařadit provozovnu mezi ohlašovatele do Integrovaného registru znečištění (IRZ), případně Evropský registr úniků a přenosů znečišťujících látek (E-PRTR), ačkoliv jsou obě ohlašovny podobné, nemají stejné parametry pro ohlášení.
- Šestou povinností, která již patří do provozu, nikoliv do přípravy je nakládání s odpady, vedení evidence odpadů.
- Sedmá je povinnost hlášení nakládání s odpady a případné další ohlašovací povinnosti pomocí registru Integrovaného systému plnění ohlašovacích povinností (dále vodoprávní, ovzduší, IRZ atd.).

3.5 Soulad se současnou legislativou

Současná legislativa v oblasti nakládání s odpady je vyhláška „O podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu“. Jedná se o vyhlášku č. 294/2005 Sb., jejíž platnost je od 1. 1. 2006.¹ Zásadně měnila vyhlášku č. 383/2001 Sb.

„O nakládání s odpady“⁷. Přesto, že zákon o odpadech, je novelizován i několikrát ročně, nebyla vyhláška 294/2005 Sb. za celé období novelizována a problémové části zůstávají.

Není jiná možnost než poukazovat na chyby v legislativě. Pro provozovatele zařízení nejsou známy, účinné legální cesty, jak se s touto problematikou vyrovnat. Tlak na zákonodárce byl silný nejen ze strany provozovatelů zařízení, ale i ze strany orgánů státní správy, bohužel neměl odezvu. Tam kde není možno najít technické řešení pro jednotlivé odpady, musí být nesoulad s legislativou ze strany orgánů státní správy tolerován. Provozovatel koncového zařízení je ovšem v ohrožení, pokud by bylo žádoucí najít jeho pochybení.

4. SOUČASNÝ STAV POZNATKŮ V ŘEŠENÉ PROBLEMATICE

Receptury, které jsou v současné době při procesu solidifikace a stabilizace používány, mají velice výrazné společné znaky. Využití pojiv, jako je vápno, cement, popeloviny případně bentonit²¹. Vlastní reagentie, látky, které jsou přidávány do stabilizátů již mohou být rozdílné. Vzhledem k tomu, že většina stabilizačních linek je zaměřena na pevné hmoty, je s přidavkem činidel problém. Jejich dávky jsou malé a homogenizace špatná. Vypomáhá zde větší přidavek kapalně fáze²² a důsledné dodržení technologické činnosti.

Mimo jednotek pro stabilizaci pevných odpadů, lze stabilizovat nebezpečné odpady i v tekuté formě. Například jednotka stabilizace, kterou má zavedenou společnost Gesta a.s., je svým způsobem v ČR ojedinělá. Pracuje s velkým objemem (do 100 m³) a výsledný technologický poloprodukt před samotnou stabilizací je tekutá kašovitá směs (obrázek 3), která je velice dobře homogenizovaná.



Obrázek 3: Solidifikace odpadu (foto Navrátil, duben 2005)

Zde se vnesení činidel provádí velice účinně. Tato technologie patří mezi nejúčinnější v ČR. Prověřováním stabilizačních technologií se zabýval, na základě

požadavku MŽP a ČIŽP ing. Pavel Bernát v roce 2010. Zpráva o hodnocení však, bohužel, zveřejněna.

4.1 Současné postupy při stabilizaci a solidifikaci ropných uhlovodíků

Zcela záměrně se v názvu této kapitoly objevuje název „Stabilizace ropných uhlovodíků“. Do doby změny legislativy, platnost vyhláška 294/2005 Sb. (od 1. 1. 2006), se parametrem DOC nikdo nezabýval. Stejně jako před zavedením této vyhlášky byly ropné látky celkově schovány pod pojem NEL, nově $C_{10}-C_{40}$ ²³. Po roce 2005 bylo nutné prověřit účinnost stávajících technologických receptur pro tento nově zavedený parametr DOC. Přes všechna urychlení, která je možné v laboratorním modelování provést, však trvaly tyto pokusy přibližně čtyři až šest měsíců²⁴. Ani potřebné druhy odpadů nebyly okamžitě k dispozici, musely být proto postupně analyzovány a následně použity ve zkoušených recepturách. Všem provozovatelům zařízení bylo zcela jasné, že vyrobené šarže solidifikátu z roku 2005, které mají dobu vyžrávání 4 - 6 měsíců, nemusí zcela vyhovět podle analýz podmínkám vyhlášky 294/2005 Sb. platných k 1. 1. 2006. Cenová náročnost potřebných analýz byla velmi velká. Pro provozovatele, který se danou problematikou skutečně zabýval, šla nákladovost v řádech stovek tisíců korun. V té době se cena analýzy DOC pohybovala pod částkou tisíc korun českých a kompletní analýza odpadů dle vyhlášky č. 294/2005 Sb., včetně přílohy č. 10, tabulky č. 10.1 a 10.2, pod dvacet tisíc korun českých.

V současné době není žádné speciální zaměření výzkumu a vývoje na úpravu obsahu DOC v odpadech. Pokud je jeho obsah v odpadu tak velký, že je možné jej využít, předávají se tyto odpady například na biostanice, do spaloven apod. Pokud však jejich výhřevnost pro kogenerační jednotky není dostatečná, nebo podíl nespalitelných složek je tak veliký, že jsou odpady odmítnuty provozovatelem těchto zařízení, případně ceny tak vysoké, že není pro tyto odpady reálná šance na jejich odstranění. Pro představu je cena nespalitelných pevných i kapalných odpadů okolo 12 Kč/kg. To je cena dvakrát větší než je za uložení na skládku typu S-NO včetně všech poplatků. Tam je však uložit nelze – konzistence, skupenství, nevyhovující analýza DOC.

V případě nebezpečných odpadů, kde se s jistou cenou za odpady počítá, jsou využívány běžné receptury v jednotlivých metodách stabilizace a solidifikace, při kterých

se vychází především z účinnosti látek schopných na svém povrchu sorbovat některé materiály. Jedná se například o popílky, bentonit a podobné²⁵. Vzhledem k tomu, že DOC je jakožto parametr v limitních koncentracích pro uložení na skládky naprosto bezvýznamný a životního prostředí se prakticky nedotýká, neprováděl se téměř žádný výzkum na jeho potlačení. Nyní, kdy obsah DOC u některých odpadů dosahuje velmi vysokých koncentrací (tabulka 1), je otázka, jak se v procesu úpravy odpadů projeví účinnost jednotlivých dávkovaných složek, které jsou určeny recepturou. Pokud se hovoří o vysoké koncentraci, tak je dobré uvést následující rozdělení

Tabulka 1: Hodnoty DOC, dělení hranice obsahu

	Nízký obsah	Malý obsah	Střední obsah	Vysoký obsah	Jinak využitelný
DOC mg/l	<100	<1 000	<30 000	>100 000	>500 000

4.2 Definice solidifikace a stabilizace odpadu

Oba názvy se bohužel i v odborné literatuře nesprávně používají. Zaměřuje se pojem solidifikace a stabilizace.²⁶ Z hlediska pojmu solidifikace (lat. *solidus* - pevný), je potřeba definovat i pojem nepevný. V tomto případě je myšleno tekutý až kašovitý. Tekutý odpad je ten, který musí být držen pohromadě pomocí pevné nádoby, aby se nerozlil. To je zcela jasné pro pojem tekutina. Existují však i takové typy odpadů, které obsahují pevnou fázi a přesto je jejich struktura pohyblivá. Tyto odpady jsou nazývány kašovité. Další, které se již blíží pevným materiálům, jsou látky s vyšším obsahem kapaliny, která z ní může vytéct. Uzance proto říká, že: „*za tekutý odpad se považuje takový materiál, který při vysypání (vylití) na pevnou plochu nedrží tvar a figuru, roztéká se*“⁷. K jeho zadržení je potřebná hrázka, případně se z jeho obsahu samovolně odděluje kapalina.

„*Kapalný odpad a odpad, který sedimentací uvolňuje kapalnou fázi*“⁴¹. Tato definice a vyjasnění pojmů jsou velmi důležité z hlediska použité technologie. Tekuté odpady lze přijmout pouze do těsné nádoby a v ní je dále zpracovat, například pomocí míchadel, čerpadel a další technologie. Kašovité odpady (obrázek 4) lze účinně zpracovat například v zařízeních obdobných stavebním míchacím strojům. Pevné až kusovité odpady musí projít například procesem rozdružení a teprve potom mohou vejít do další části technologického procesu.

Lze tedy hovořit o odpadech, které jsou kašovité až tekuté a přesto je nelze odstranit z různých důvodů na zařízeních, jako jsou čistírny odpadních vod (ČOV), deemulgate, neutralizační stanice²⁴. Důvodem mohou být například složky, které jsou toxické pro bakterie ČOV a způsobí tak až jejich otravu, například desinfekce. Dále odpady, které sebou nesou rozpustné anorganické soli (RAS) nebo obsahují látky upravující povrchové napětí (tenzidy), a proto neúměrně zvyšují hodnotu chemické spotřeby kyslíku (CHSK), případně redukční činidla a navýší tak biochemickou spotřebu kyslíku (BSK).



Obrázek 4: Vykládka kašovitého odpadu (foto Navrátil, březen 2007)

Tyto látky musí proto projít jak metodou solidifikace, kvůli zpevnění, tak i metodou stabilizace, pro odstranění nebo úpravu svých kontaminantů. Abych se vyhnul velice častým nesrovnalostem v pojmech stabilizace a solidifikace, chtěl bych proto tyto termíny v následujícím textu ujasnit.

Obecně je solidifikace proces, ve kterém dojde ke zpevnění materiálu. Pokud se jedná o hmotu, která nedrží svůj tvar, uvolňuje kapalinu a je podle výše uvedeného hodnocení považována za tekutou nebo kašovitou, tak se procesem solidifikace zpevní. Jako solidifikační látky se zde používají všechny ty materiály, které jsou nasákavé a dokážou udržet vodu (kapalinu). Ideální pro tento proces jsou především takové látky, které mají schopnost

hydratovat.²⁷ To znamená, že jsou schopny nasytit se vodou a tu potom fyzikálně-chemickou cestou uzavřít uvnitř své struktury. Ideálně mají tuto schopnost například vápno (především nehašené), cementy, nebo i různé popeloviny (viz obrázek 5).



Obrázek 5: Příjem sypkých odpadů (foto Navrátil, březen 2007)

Například, pokud se vyrábí beton nebo malta, do dávky písku se přidá dávka cementu a voda a to takové množství, kdy je směs tekutá. Původní objem materiálu se s vodou zvýší, ale po jeho vytvrdnutí je stále stejný. To znamená, že voda v materiálu hydratovala a navázala se.

Oproti takovým materiálům, jako je například písek bez cementu (vápna) nebo rybniční bahno, které nemá hydratační vlastnosti, seschne a rozpraská. S vytvrdnutím tak změní svůj objem a strukturu na původní a nemá žádné hydratační schopnosti. Ty jsou u různých materiálů různě velké. Cement je jeden z nejlepších hydratačních materiálů, Vápno je rovněž stejně výborné pojivo. Různé typy popelovin mají různé účinnosti. Nejlepším pojivem jsou fluidní popílky, dřevitý popel však naopak tyto vlastnosti nemá. Velice dobře fungují i jíly a hlínky, například bentonit.²⁸ Velká část těchto činidel je zároveň látkami, které jsou využívány v procesu solidifikace nejen jako zpevnění, ale i z fyzikálně-chemického hlediska jako reaktant.

Vytvořený solidifikát je potom uložen k vyžrání tzv. hydrataci. Tento proces trvá minimálně čtyři týdny²⁹. Po této nejkratší době (ostatní typy reakcí mohou dobu vyžrávání výrazně prodloužit) je, solidifikát následně odtěžen a uložen na příslušnou skládku.

Stabilizace je proces fyzikálně-chemický, což znamená, že se využívá stejných činidel jako při solidifikaci. Ty výborně zapouzdří materiál, například ropné látky, tak, aby nemohly být z upravených odpadů vylouženy. Jiné materiály jsou upraveny reaktanty²⁹, jedná se například o změnu pH (ionty železa), oxidačně redukční procesy (kyanidy - oxidace, chrom - redukce), rozklady komplexů³⁰ (soli hliníku). Následný proces vyžrávání je obdobný jako u solidifikace (obrázek 6). Trvá však čtyři až šest měsíců.



Obrázek 6: Kazety pro vyžrávání solidifikátu (duben, 2002)

5. PRAKTICKÁ ČÁST

Tato kapitola je zaměřena na popis jednotlivých metodik činností, které jsou při této práci použity, tedy vzorkování, analýzy, hodnocení apod.

5.1 Metodika odběru pracovního materiálu

Při návrhu skladby odpadů jsem vycházel z materiálu, který jsem hodnotil ve své bakalářské práci. Stejně tak jsem použil pro mne dostupný materiál, připravený v rámci jedné šarže v zařízení na odstraňování odpadů. Vzhledem k tomu, že je pro obsluhu povinností znát přibližnou skladbu odpadů, která je vedena v provozním deníku, použil jsem tento zápis (viz Kapitola 6.3 „Vlastní návrh nového technologického postupu“), v tabulce 2. Další odpady, které byly použity v prvním stupni úpravy, tedy při solidifikaci, jsem do této tabulky dopsal.

5.2 Metodika odběru vzorku

Z připraveného materiálu jsou postupně oddělovány testované části, ze kterých jsou podle receptury po jednotlivých provedených krocích odebírány vzorky k provedení analýzy. Odběr vzorku byl proveden po homogenizaci vzorkovaného materiálu o hmotnosti přibližně $20 \text{ kg} \pm 1 \text{ kg}$. Samotné vzorkování je provedeno po kvartaci, za použití vzorkovacího náradí, především kvartovacího kříže, odběrem vzorku o hmotnosti cca 1,5 – 2,5 kg.

Tento vzorek byl uzavřen (bez stabilizace) do dvojitého igelitového pytle, označen a dopraven do laboratoře uranových dolů k analýze.

5.3 Metodika analýz vzorků

Ze vzorků odebraných z testovaných materiálů byl nejprve proveden vodní výluh podle ČSN EN 12 457 – 4 „Stanovení vodného výluhu zemin“³¹. Z tohoto vodního výluhu byl následně stanoven DOC podle ČSN EN 1484 „Stanovení obsahu TOC (DOC)“³².

5.4 Hodnocení získaných údajů

Údaje získané z analýz vzorků hodnotím především popisem a graficky. Grafy jsou zpracované v programu Microsoft Office Excel 2007. Výsledky analyzovaných vzorků jsou jednak v hodnotách [mg/l] koncentrace zájmového polutantu a v procentech, které vyjadřují účinnost jednotlivých postupů. Výsledky koncentrací v analyzovaných vzorcích hodnotím podle Vyhláška 294/2005 Sb. „O podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu“.¹

Aby výsledky měly základní vypovídající hodnotu, statisticky je v tomto malém množství hodnotit nelze. Určil jsem proto, že se bude pracovat s pěti základními vzorky, které budou mít stejnou matici tj. stejné složení vstupních odpadů. Každý z nich je potom už sám, podle předepsané receptury upraven. Podle shody nebo rozdílu ve výsledcích jednotlivých vzorků je jasné, zda je proces úpravy ovlivňuje množství DOC v upravených odpadech.

5.5 Metodika vlastního návrhu úpravy odpadů

Pro mnou navrhovaný proces úpravy odpadů neexistuje v současné době žádná popsání metodika. Jedná se o návrh nové receptury. Receptura vychází pouze z úvahy, o teoreticky možném chemismu uvažované reakce (odbourání DOC metodou biodegradace) v modelovém vzorku odebraných odpadů. Zde jsem využil odpadů přijatých do zařízení na odstranění odpadů před jejich stabilizací a odebral jsem si dávku pro své měření. Potřeba snižování obsahu DOC v upravených stabilizovaných odpadech bez velkých zásahů do technologie úpravy odpadů vychází přímo z požadavků praxe. Samotný vlastní návrh a postup je uveden v kapitole 6. „Vlastní návrh nových metod úprav“, 6.2 „Teoretické důvody pro navržení těchto metod“ a 6.3 „Vlastní návrh nového technologického postupu“.

6. VLASTNÍ NÁVRH NOVÝCH METOD ÚPRAVY

Navržení nové metodiky úpravy odpadů není jednoduchý proces. Pokud jsou ropné látky odstraněny v procesu biodegradace stejně, jako jinými typy bakterií neropné uhlovodíky například ve splaškových vodách, je tedy teoreticky možné, že při použití správné kultury bakterií, které mohou žít a pracovat i v náročném prostředí chemických procesů, je možno provést úpravu obsahu DOC v solidifikovaných, stabilizovaných odpadech na únosnou míru. Výsledkem procesu je hodnota obsahu DOC ve výluhu na takové úrovni, která umožňuje uložení těchto upravených odpadů na skládky typu S-OO.

Vzhledem ke zcela nepopsané oblasti úpravy odpadů jak z pohledu vstupních surovin, samotné zkoušky, problémům s uložením tak velkého množství materiálu a náročnosti analýz, byly použity pro tuto práci standardně využívané bakterie pro biodegradaci ropných látek a k nim byly přidány bakterie určené pro odstranění neropných uhlovodíků.

6.1 Vybrané bakterie k nově navržené úpravě

K experimentu jsem si zvolil bakterie společnosti BAKTOMA spol. s r.o.³³. Důvodem je široká škála vyráběných produktů i specifčnost druhého typu, který je použitelný do vysoké hodnoty pH. Protože nejsou žádné dostupné informace a zkušenosti s odbouráváním neropných látek pomocí bakterií z takovéto skladby odpadů, zvolil jsem dva typy, které jsem do pokusu použil. Jejich popis a použití je uvedeno níže.

6.1.1 Bio-enzymatický přípravek na ropné látky - HCT PLUS

Přípravek HCT PLUS je směs bakteriálních spór, enzymů a živin nutných pro činnost mikroorganismů. Výsledkem působení přípravku v jímkách, lapolech, nádržích apod. s obsahem ropných látek je rychlý a účinný rozklad ropných uhlovodíků i organického znečištění pomocí vysoce mobilních přírodních nemodifikovaných aerobních bakterií a fakultativních anaerobních bakterií s pozitivní chemotaxou (mohou rozpoznat typ chemického odpadu a plavat k němu). Každý kmen v přípravku HCT PLUS byl vybrán pro práci v různých podmínkách a pro nejúplnější strávení ropných produktů a vedlejších produktů při degradaci ropy. Při pravidelném používání přípravku HCT PLUS dochází k reprodukci bakterií, což má za následek nepřetržité čištění systému.

Jejich použití je následující:

- rychlé odstranění ropných látek z jímek, nádrží, lapolů apod.,
- průběžné čištění průtokových systémů od ropných uhlovodíků,
- likvidace ostatních pevných i rozpuštěných organických látek,
- čištění kontaminované půdy ropnými látkami,
- odstraňování benzínu, nafty, oleje, vazelin, benzenu, toluenu, xylenu, ethylbenzenu aj. z vodní plochy,
- výrazné snížení finančních nákladů na likvidaci ropných uhlovodíků.

6.1.2 Bio-enzymatický přípravek pro rozklad celulosy PPT PLUS

Přípravek PPT PLUS je koncentrovaná směs stabilizovaných bakteriálních spór, enzymů a živin nutných pro činnost mikroorganismů. Výsledkem působení přípravku je posílení biologických procesů probíhajících při úpravě a čištění odpadních vod zejména z papírenské výroby pomocí nemodifikovaných aerobních bakterií a fakultativních anaerobních bakterií s pozitivní chemotaxou (mohou rozpoznat typ chemického odpadu a plavat k němu). Přípravek PPT PLUS obsahuje jednak směs mikrobiálních kultur speciálně selektovaných pro optimální produkci požadovaných enzymů se schopností fungování v různých prostředích a podmínkách a jednak směs specificky laboratorně vyvinutých mikroživin, které urychlují proces oživení spór mikroorganismů a následně též akcelerují jejich růst. Při pravidelném používání přípravku PPT PLUS dochází k reprodukci bakterií, což má za následek nepřetržité čištění odpadních vod obsahujících celulosu.

Jejich použití je následující:

- výrazné snížení BSK a NL, částečné snížení CHSK,
- značné odstranění případného zápachu,
- prokazatelně urychluje rozklad celulózy při fermentaci na BPS,
- na ČOV obnovuje chod po případné havárii nebo dochází k lepšímu nastartování prvotního procesu,
- bakteriální směs obsahuje aerobní i anaerobní bakterie,
- účinný rozsah teplotního rozmezí je 5 - 55°C, pracovní rozmezí pH je 5 – 10.

6.2 Teoretické důvody pro navržení těchto metod

Z pohledu již citovaných problémů se zpracováním odpadů, ať již v kategorii ostatní odpad nebo nebezpečný odpad, jsem chtěl vyřešit možnost jejich úpravy tak, aby se nejednalo o samostatný proces. Je žádoucí navrhnout takové vřazení do procesu, kde je možné využít stávajících kroků například čerpání, překopávání, přehrnutí k dávkování kultur připravených bakterií.

Velkým problémem je stanovení správného druhu bakterií. Proto byly použity takové typy bakterií, u kterých by bylo možné předpokládat určitou rezistenci vůči prostředí upraveného stabilizátu nebo solidifikátu. Rezistencí je myšleno dvojí nebezpečí pro kultivaci bakterií, které při procesu může nastat.

První nebezpečí, ekotoxicitu, lze předem těžko předjímat, protože odpady, které jsou do technologie vneseny, mohou být různé. Také mohou mít různé nebezpečné vlastnosti. Těch, z hlediska zákona č. 350/2011 Sb. „O chemických látkách“³², znám patnáct základních typů. Jiné nebezpečí hrozí u odpadů, kde vstoupily látky dráždivé, jiné u žíravých a zcela zásadní je u látek ekotoxických a toxických.

Přesto však je tato technologie určena právě k úpravě nebezpečných odpadů a výsledný stabilizát, solidifikát, který má být uložen na skládce typu S-OO, nesmí vykazovat žádné nebezpečné vlastnosti. Proto je důležité, v kterém okamžiku vyžrávání, je optimální bakterie do materiálu vložena. Zda těsně po dávkování činidel a při prvotní manipulaci s nevyzrálým solidifikátem, stabilizátem, což je technologicky nejvýhodnější pro dávkování bakterií, ale zpracováváný materiál má v této chvíli ještě nebezpečné vlastnosti. Nebo až po částečném vyžrání upravovaných odpadů, kdy proběhne většina kinetických reakcí, což sebou nese zvýšené náklady na dávkování kultur a manipulaci s materiálem.

Druhé nebezpečí je v hodnotě pH, které je v prostředí přípravy a vyžrávání solidifikátu, stabilizátu běžné. Protože proces může být na bázi cementové, vápenné nebo kombinované, vápenno-cementové stabilizaci, solidifikaci, může být i hodnota pH velmi různá, nezohledňují-li účinek ostatních přísad dle receptury. Přesto však jsou vyšlechtěny takové druhy bakterií pro odstraňování neropných uhlovodíků, které by měly být odolné až pro hodnotě pH = 10.

6.3 Vlastní návrh nového technologického postupu

Metodika nového postupu byla stanovena tak, aby byly zachovány stávající postupy a jednotlivé nové kroky do ní byly pouze vloženy, jako samostatné dílčí části.

Obecný postup celého procesu úpravy solidifikace a stabilizace je následující:

- Příjem odpadů:
 - zápis a evidence,
 - Základní popis odpadu, případně analýza a jejich vyhodnocení (pro potřeby určení receptury).
- Homogenizace:
 - Ta je potřebná jak pro kapalnou fázi (solidifikaci, stabilizaci), tak i pro pevnou fázi (stabilizaci).
- Přidávky činidel dle receptury:
 - Receptura je volena podle znalosti odpadu a podle množství polutantů. Vždy je potřebné znát mezní hranice úpravy, koncentrace, kdy je reakce ještě schopna účinně eliminovat polutanty v odpadech.
 - Jednotlivé kroky musí jít podle logiky chemických reakcí, doby reakční kinetiky a spotřeby činidla.
- Uložení materiálu k vyvržení:
 - Upravený materiál, v tekuté i pevné formě je potřebné přepravit do místa deponie určené k vyvržení (pokud nezůstává v místě).
- **(nově) V době transportu (pevná fáze) přidavek bakterií:**
 - **Tato nová část je nejnáročnější na úvahu. Pokud je materiál po úpravě v takové hodnotě pH, kdy je možné do něho dávkovat bakterie, potom je v této fázi přidáme.**
 - **Pokud je hodnota vysoká, je potřeba provést dávkování při překopání, které by se za dané situace nedělalo.**
- Transport kapalně fáze:
 - Přidavek bakterií by měl být do takové fáze, kde bude umožněno prokysličení. Do kapalně fáze, která může být a většinou také je velmi alkalická, hodnota pH je vyšší jak 10, není možné bakterie dávkovat. Proto

nastává stejný postup jako v předchozím odstavci. Bakterie budou rozstříknuty až při přepravě (překopání) pevné fáze

- Odtěžení vyzrálého materiálu (obrázek 7) a jeho uložení na příslušnou skládku odpadů by mělo proběhnout až na základě analytického rozboru a jeho posouzení



Obrázek 7: Odtěžení vyzrálého solidifikátu (září, 2010)

V rámci uvedených zkoušek je samozřejmě důležité znát alespoň přibližnou skladbu odpadů, jejich kontaminaci apod. (tabulka 2). Vzhledem k tomu, jak je analýza ovlivněna i dalšími vstupy, jako je například technologická voda, bylo potřeba udělat vstupní analýzy, jako hodnotu základní matrice. Na základě té potom určit množství dávkovaných surovin. To je potřeba především pro chemické a fyzikální procesy, biologická část je odvislá spíše od povětrnostních vlivů a přísunu potravy pro bakterie. V případě nedostatku živin (dokončení procesu) bakterie samovolně uhynie.

V tabulce 2 je uveden přehled nejčastěji přijímaných odpadů, které mohou mít vysoký obsah DOC. V tomto druhu směsi (jedná se o běžnou šarži směsi odpadů pro zpracování metodou solidifikace, stabilizace) se vyskytuje málo ropných uhlovodíků, zato však více DOC a například složek těžkých kovů. Jsou i jiné druhy směsí, například s vysokým podílem ropných látek nebo PAU a BTEX (barvy, laky).

Proto lze s jistou mírou nejistoty říct, že mnou použitá směs pro solidifikaci, stabilizaci má podobné složení, jaké se zpracovává v provozu. Z provozních zásobníků je upravovaná dávka odebraná a ručně, podle uvedeného postupu upravena.

Tabulka 2: Dominantní odpady přijímané v použitých vzorcích

Katalogové číslo	Název odpadu	Průměrná hmotnost t/rok	Průměrná koncentrace DOC mg/l
07 03 01	Promývací vody a matečné louhy	800	120 000
08 01 19	Vodné suspenze obsahující barvy nebo laky	400	10 000
08 04 13	Vodné kaly s obsahem ředidel	600	10 000
10 01 14	Škvára, struska, kotelní prach obsahující nebezpečné látky	450	20
10 02 07	Pevné odpady z čištění plynů obsahující nebezpečné látky	3 500	20
11 01 07	Alkalické mořící roztoky	300	1 000
11 01 11	Oplachové vody obsahující nebezpečné látky	400	50 000
11 01 13	Odpady z odmašťování obsahující nebezpečné látky	800	80 000
13 05 02	Kaly z odlučovačů oleje	700	1 000
13 05 03	Kaly z lapáků nečistot	550	1 000
19 02 05	Kaly z fyzikálně-chemického zpracování	800	5 000
19 08 11	Kaly z biologického čištění průmyslových odpadních vod obsahující nebezpečné látky	800	250 000
19 08 13	Kaly z jiných způsobů čištění průmyslových odpadních vod obsahující nebezpečné látky	300	140 000

V následujícím textu bych chtěl popsat technologický postu mnou navrženého postupu.

POPIS TECHNOLOGICKÉHO ZAŘÍZENÍ:

- Stavební míchačka o objemu 0,5 m³ (slouží k promíšení odpadů).
- Vstupní pásový dopravník (slouží k vnesení odpadů do míchačky).
- Výstupní pásový dopravník (slouží vykládce opravených odpadů na zpevněnou plochu).
- Vysokozdvih.
- Mobilní zásobník na tekuté a kašovité odpady.
- Zpevněná plocha pro vyložení homogenizovaného materiálu.
- Váha do 500 kg.
- Palety pro přepravu nádob.
- Bedny pro uchování vzorků a vážení.
- Lopata.
- Vědro a malá zahradní zalévací konvička.

Vstupní suroviny

- Směs kašovitých odpadů.
- Popeloviny pro dohuštění.
- Vápno nehašené.
- Cement.
- Chemické reagentie.
- Bakterie.
- Záměsová voda.

6.3.1 Návrh pracovního postupu

Do bubnu stavební míchačky jsem napustil, pomocí vysokozdvihu ze zásobníku na kašovité a tekuté odpady (výpusť DN 100) asi 360 kg polotekutých odpadů. Za stálého míchání jsem pomocí vstupního pásového dopravníku přidal cca 60 kg popelovin, které zajistili první stupeň solidifikace (zpevnění odpadu). Takto upravený materiál jsem přibližně 30 min. homogenizoval. Následně jsem jej pomocí výstupního pásového

dopravníku vyklopil na zpevněnou, vodohospodářsky zabezpečenou, asfaltovou plochu. Tento materiál jsem pak rozdělil na pět dílů o váze cca 80 kg (váženo). Přbytek jsem uložil stranou. Všechny přebytky jsem na závěr vrátil do zařízení k odstraňování odpadů.

Každý díl (označeno jako vzorek 1 až 5) jsem dále rozdělil na čtyři části po 20 kg (označeno jako A, B, C, D). Vzorky 1 – 5/A jsem odložil, protože nejsou podrobeny žádné úpravě. Vzorky 1 – 5/B a 1 – 5/C jsem, každý zvlášť, upravil v procesu stabilizace následovně:

- Přídavek chemických procesních činidel slouží k úpravě například pH, oxidace složek nebo jejich redukce.
- Přídavek dávky bentonitu, který slouží k odstranění přítomných ropných látek.
- Přídavek dávky nehašeného vápna, to je solidifikační a stabilizační pojivo.
- Přídavek cementu.
- Každý krok musel být zakončen homogenizací dávky odpadů.

Vzorky 1 – 5/B jsem odložil, byly připraveny pro dobu vyzrávání. Vzorky 1 – 5/C a vzorky 1 – 5/D jsem upravil, každý samostatně, s roztoky bakterií pro proces biodegradace. Použil jsem aktivované kultury bakterií HCT PLUS a PPT PLUS. Odměřené roztoky jsem dávkoval zahradní zalévací konvičkou. Materiál jsem řádně homogenizoval ručním mícháním, lopatou.

Přípravu roztoku bakterií HCT PLUS a PPT PLUS jsem realizoval následovně:

- Rozmíchal jsem přípravek HCT PLUS ve vlažnější vodě (cca 30 °C) v poměru 1 kg přípravku na 8 l vody a ho 60 min. odstát. To je doba, kterou potřebují bakterie ke své aktivaci.
- Během této hodiny každých deset minut směs několikrát promíchat, aby se kultura bakterií homogenizovala a rozptýlila v roztoku.
- Dbát na to, aby voda použitá pro aktivaci bakterií nebyla horká. Takto připravený bakteriální roztok lze nalévat do kontaminovaných míst. Je důležité dbát na to, aby odměřený roztok s bakteriemi vpraven do celé dávky vzorku.

Dávkování – kontaminovaná zemina (jedná se o odpad - stabilizát který má stejné parametry i vzhled)

- podle pokynů výrobce jsem dávkoval minimálně 0,1 kg HCT PLUS a 0,1 kg PPT PLUS na 1 m³ zeminy na dobu alespoň dvou týdnů,

- stabilizát je zapotřebí udržovat mokrá, aby se biodegradační proces nastartoval a posléze nepřerušoval
- Dávkování je pouze orientační

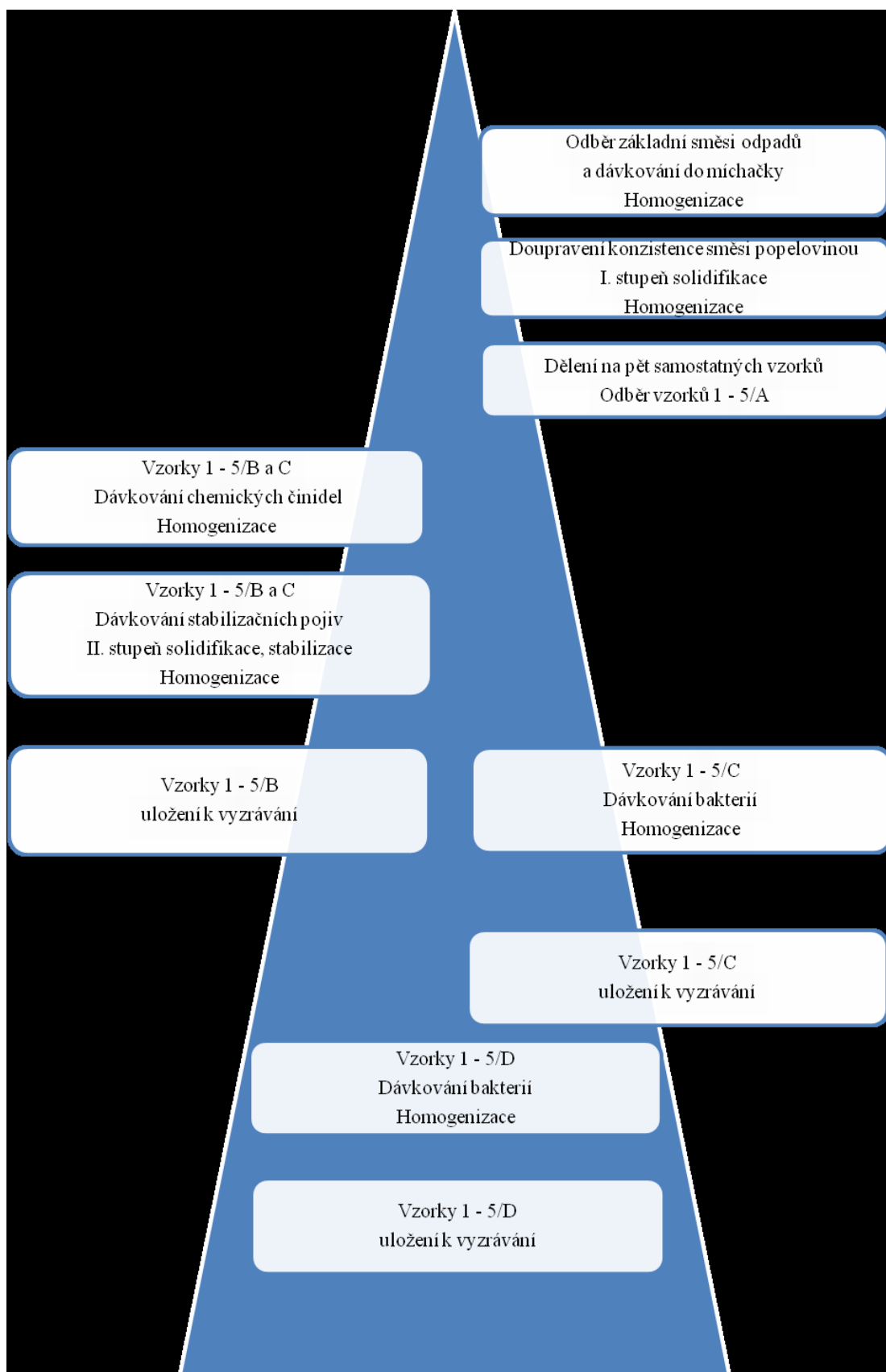
Vzorky 1 – 5/C a 1 – 5/D jsem, stejně jako předtím stabilizované 1 – 5/B uložil do připravených přepravek. Byly rovněž připravené k vyzrávání. Přepravky jsem si vybral jako nádoby, které je možno:

- Uzavřít víkem nebo folií, zanechat přístup vzduchu, ale také zajistit minimální vysychání vzorku
- Stohovat a tím minimalizovat nároky na uskladnění (také na pomíchání).

Vrátil jsem se ke vzorkům 1 – 5/A, které jsem rozdělil kvartací na vzorek o hmotnosti 1,5 – 2,5 kg a ten jsem předal k analýze. V hodnocení je označován jako matrice. Zbytky materiálu ze vzorků 1 – 5/A jsem uložil tak jako ostatní upravované vzorky do beden a do skladu. Analýzy z této sady jsem sice odebral, ale vzorky jsem uchovával pro možnost kontroly.

Po třech měsících jsem vzorky B, C, D vybral z uložení a provedl homogenizaci. Kvartaci je rozdělil na vzorky o hmotnosti cca 1,5 – 2,5 kg a předal do laboratoře uranových dolů k analýzám – stanovení DOC ve výluhu. Po dodání výsledků analýz byly zbylé vzorky, jako odpady z pokusů, vráceny zpět do technologie zařízení na odstraňování odpadů.

Celý výše popsaný postup jsem znázornil v diagramu na následujícím obrázku č. 8.



Obrázek 8: Diagram pracovního postupu

6.4 Návrh laboratorních zkoušek

U odpadů, které jsou v provozovaných zařízeních upravovány, není známo jejich úplné složení. Analýzy, které každý odpad doprovází, se soustřeďují pouze na očekávané nebezpečné vlastnosti odpadů. Skladba použitých odpadů je v každé šarži jiná. Nesejdou se stejné druhy, ani stejné objemy. Stejně tak se i s časem vyvíjí trh s odpady v závislosti na rozvoji průmyslu. Odstavují se staré podniky, budují nové průmyslové zóny, průmysl se v ČR velkou měrou specializuje na mezivýrobky pro automobilový trh. A to od výroby kovových dílů – mytí, odmaštění a pasivace. Hliníkové díly, jejich odlévání, spojování, lisování. Plasty ve formě lisovacích i vstřikovaných, jejich recyklace, po lakování a poškození i odlakování. Výrobky z různých forem PUR pěny, umělé kůže, interiéry. V neposlední řadě lakování a různé typy povrchových úprav.

Z tohoto pohledu vycházel také počet vzorků a k nim byla provedena srovnávací analýza na vzorcích upravených stávající metodou, analýzu vzorků upravených podle nové metody a analýzu na vzorcích upravených pouhou biodegradací. Hodnocení výsledků by mělo mít také vypovídající hodnotu, proto byly vzorky nastaveny tak, aby byly v pěti provedeních. Je samozřejmé, že pokud nebudou vedle sebe postaveny různé skupiny odpadů a třeba i různé kultury bakterií, nelze závěry práce zobecnit a statisticky vyhodnotit. Bylo zpracováno pět vzorků ve čtyřech procesních krocích, to znamená dvacet analýz.

Analýzu prováděla jedna laboratoř – uranové doly, DIAMO s.p., abychom se vyhnuli možné chybě v měření. Vzhledem k tomu, že se jedná o prověření možnosti úpravy odpadů, nikoli o hodnocení přesného obsahu DOC, nebyla zvolena akreditovaná laboratoř. Měření prováděla provozní laboratoř v chemickém provozu.

Stanovení bylo provedeno ve výluhu, který byl podle ČSN EN 12 457 - 4³¹. Stanovení DOC bylo podle ČSN EN 1484³².

6.5 Vyhodnocení výsledků zkoušek v laboratorním prostředí

Zhodnocení analytických výsledků jednotlivých vzorků z plánovaných pokusů, respektive průměrných hodnot ukazuje, zda navržený způsob úpravy je účinný a vede k zamýšlenému cíli. Z širšího pohledu bude také zajímavé srovnat výsledky stabilizace

a jednotlivých procesů mezi úpravou DOC, kterou jsem realizoval já a úpravou C₁₀-C₄₀, kterou se ve své diplomové práci zabývá Horník³⁴.

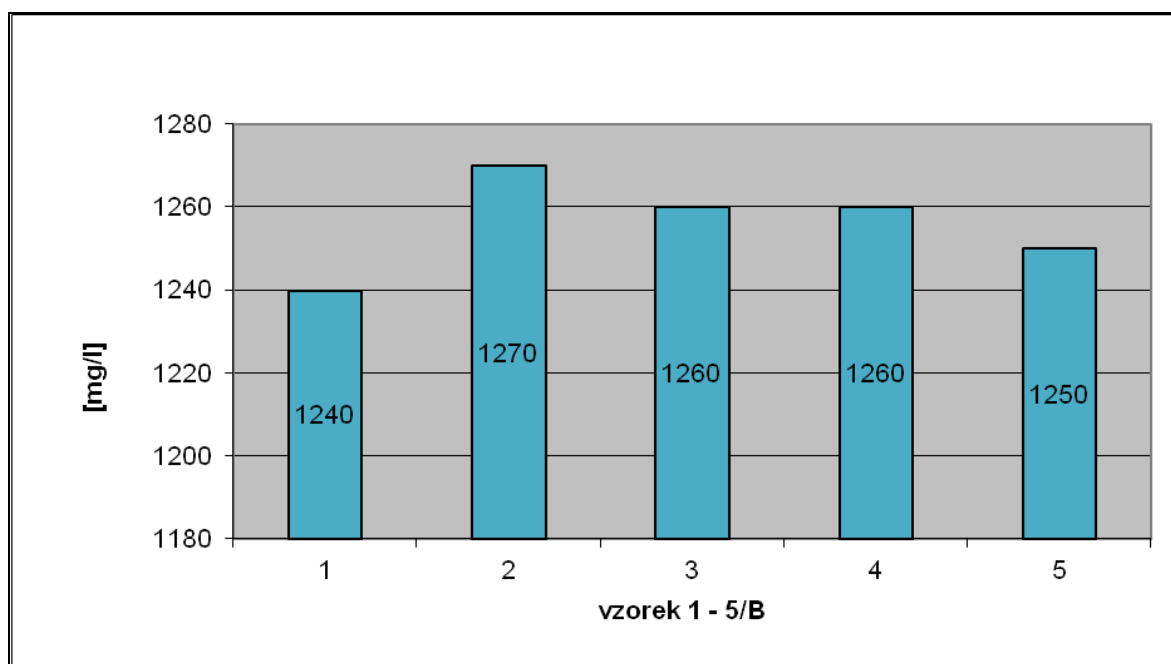
Výsledky analýz navržených procesů jsou uvedeny v tabulce 3, grafické znázornění potom na obrázku 1 až 4.

V následující tabulce 3 je přehledně znázorněno, jakým způsobem se vyvíjela hodnota DOC v jednotlivých vzorcích. Daleko důležitější je však vývoj kontaminantu DOC napříč přes všech pět druhů provozních vzorků u jednotlivých druhů úprav (B – C).

Tabulka 3: Koncentrace DOC v jednotlivých vzorcích po jednotlivých úpravách

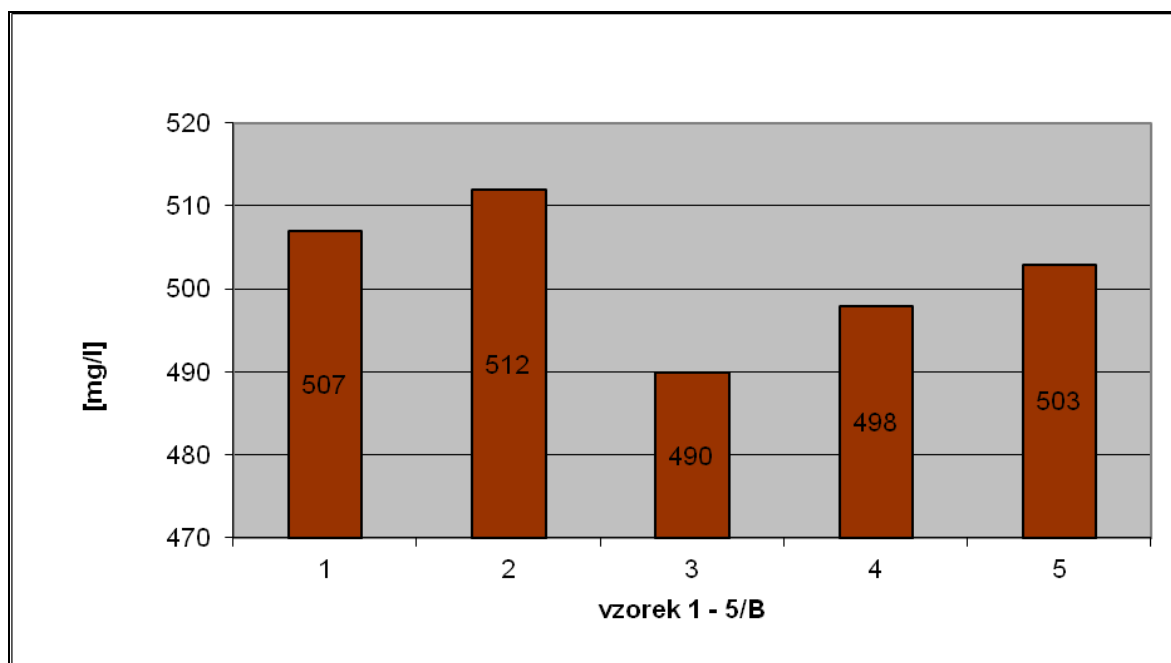
Vzorek č.	Hodnota DOC v matrici mg/l 1 – 5/A	Hodnota DOC ve stabilizátu mg/l 1 – 5/B	Hodnota DOC po stabilizaci a biodegradaci mg/l 1 – 5/C	Hodnota DOC po biodegradaci mg/l 1 – 5/D
1	1 240	507	352	268
2	1 270	512	294	255
3	1 260	490	316	271
4	1 260	498	282	236
5	1 250	503	324	282

Sloupec čísel v tabulce 3, označený jako „Hodnota DOC v matrici“, je vidět v grafickém vyjádření na obrázku 9. Jedná se o koncentraci kontaminantu při vstupu do pokusu. Je to základní koncentrace znečištění. Rozdíly mezi jednotlivými hodnotami činí 30 mg/l, to znamená velice dobrou chybu měření $\pm 1,5$ %. Rozdíly jsou v grafické závislosti vidět na pouze při vhodně zvoleném měřítku. Teprve potom je vidět rozdíl mezi jednotlivými vzorky. Tato vysoká shoda je dána tím, že vzorky, označuji je 1 – 5/A, jsou pouze rozdělené z jednoho celku. Pokud by zde hodnoty analýz vycházely ve velkém rozptýlu, nemělo by smysl tento pokus realizovat.



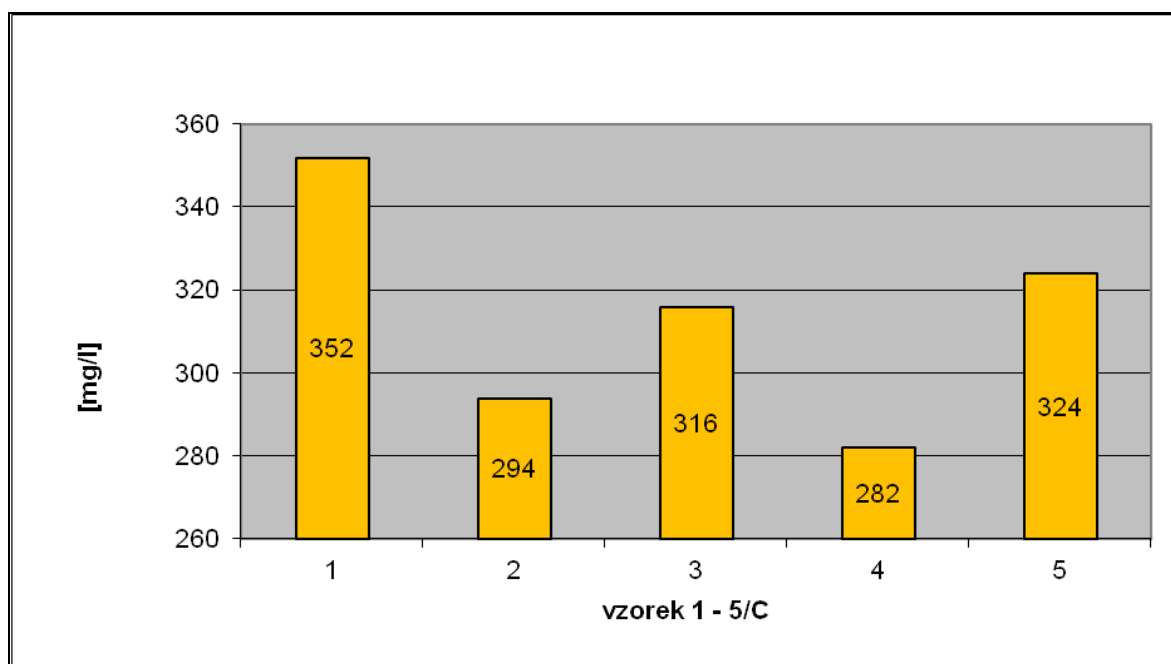
Obrázek 9: Hodnota DOC v matrici

Na sloupci čísel, v tabulce 3, nazvaných „Hodnota DOC ve stabilizátu“ jsou vidět poklesy hodnot koncentrace DOC v solidifikovaných, stabilizovaných vzorcích. U těchto vzorků, označují je 1 – 5/B, byla provedena podle postupu pouze solidifikace, stabilizace. Její účinek je daný snížením koncentrace kontaminantu až na cca 40 % původní hodnoty, to znamená na průměrně 502 mg/l. I zde je však rozptyl velice malý $\pm 2\%$. Já jsem však očekával hodnotu na úrovni 25 %, tj. cca 300 mg/l. To by odpovídalo výsledkům z mé bakalářské práce³⁵. Důvody však nejsou z hlediska záměru pokusu důležité. Může to být nekvalitní stabilizací, která je jinak provedena v technologickém zařízení a jinak při laboratorním pokusu. Druhý důvod může být ten, že vzorky, které jsem přebíral do své bakalářské práce, byly takové, aby analýzy vyhověly uložení na skládku typu S-OO. Zde již nezjistím objektivní důvod. Grafické znázornění obsahu DOC po stabilizaci je uvedeno na obrázku 10.



Obrázek 10: Hodnota kontaminantu po stabilizaci

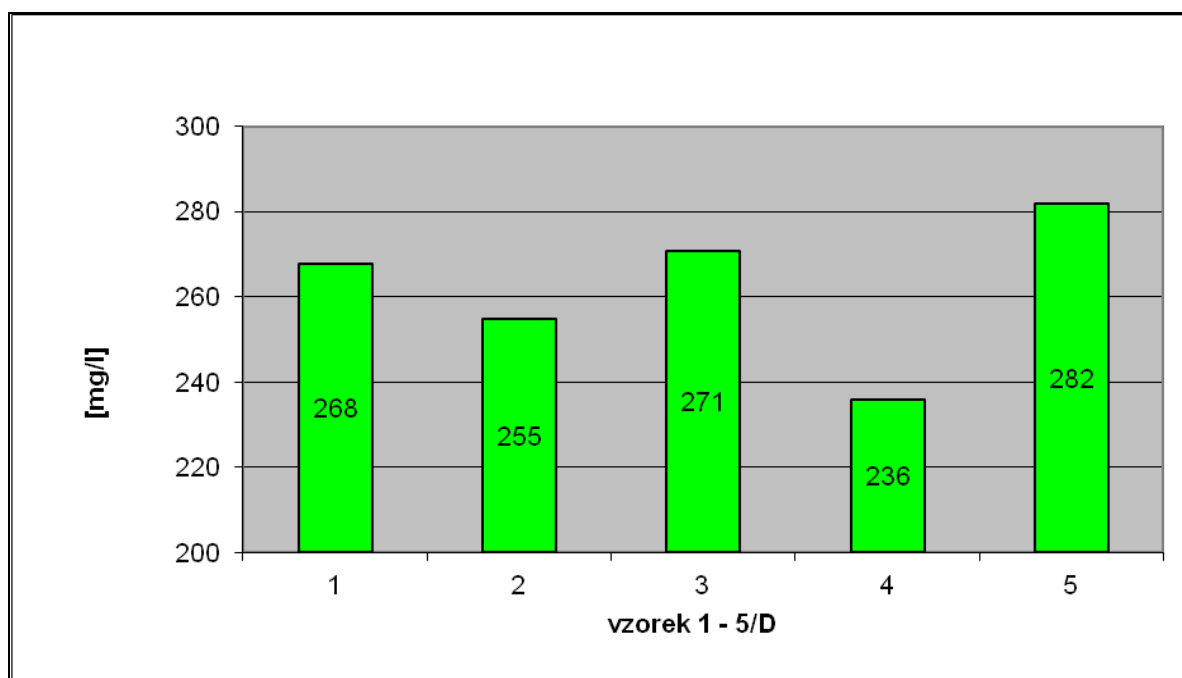
Třetí sloupec v tabulce 2 je z mého pohledu nejzajímavější, „Hodnota DOC po stabilizaci a biodegradaci“ ve vzorcích 1 – 5/C. Jedná se o požadovanou úpravu v kombinaci solidifikace, stabilizace spolu s biodegradací. Je důležité, z hlediska úspěšnosti návrhu provedeného pokusu nové úpravy odpadů. Zda jsou výsledky v něm obsažené lepší nebo horší, než z úpravy provedenou pouze metodou solidifikace, stabilizace. V tomto sloupci jsou průměrné dosažené hodnoty výluhu DOC 314 mg/l. To je na úrovni 25 % původní koncentrace DOC. V těchto vzorcích je již rozptyl velký ± 10 %. Nevidím však důvod v provedených analýzách, ty vykazovaly trvale vysoký standard. Chybu bych spíše hledal například v dávkování bakterií, homogenizaci, zvlhčení, vysychání vzorku a podobně. Grafické znázornění tohoto vývoje je v obrázku 11. Výsledky ukazují lepší hodnoty při odstraňování kontaminantu DOC touto novou metodou, než klasickým postupem.



Obrázek 11: Hodnota kontaminantu po stabilizaci a biodegradaci

Ve čtvrtém sloupci jsou uvedeny výsledky analýz ve vzorcích nazvaných 1 – 5/D, „Hodnota DOC po biodegradaci“. Průměrné dosažené hodnoty výluhu DOC jsou 262 mg/l, což je na úrovni 21 % původní koncentrace DOC. Rozptyl ve výsledcích je podobný jako u kombinace technologických procesů, tedy cca ± 10 %. Důvody jsou patrně obdobné, jako v předchozím případě. Grafické vyjádření je uvedeno na obrázku 12.

Z pohledu pokusu nově stanovené metody není tento výsledek zajímavý, protože prostou biodegradaci nelze použít. I úspěšná biodegradace nezbaví odpady všech nebezpečných vlastností. Pokus však byl zajímavý jako měřítko ke srovnání, kdyby v jednom pokusu bakterie neuspěly. Potom by mohla být diskutována myšlenka, zda je pro pokus toxické prostředí nebezpečných odpadů nebo prostředí stabilizované, ale s vysokou hodnotou pH a s obsahem vápna.



Obrázek 12: Hodnota kontaminantu po biodegradaci

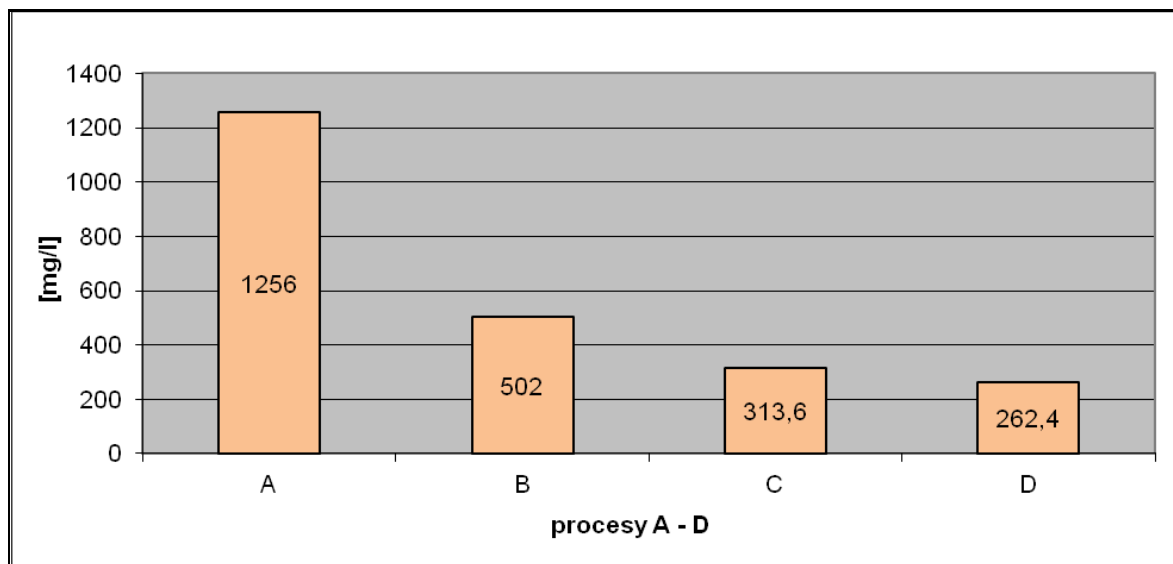
Daleko více zajímavé je však to, že výsledky čisté biodegradace jsou lepší, než kombinovanou metodou. To je výsledek, který jsem neočekával, byť zpětně se může zdát logický. Vysvětluji si jej buď tak, že část bakterií, které vnesu do čerstvě stabilizovaných odpadů, nepřežije tyto podmínky nebo se jedná o tu část kontaminantu, který je zapouzdřen v materiálech typu bentonit a vápno a bakterie k nim nemohou, avšak na rozdíl od ropných uhlovodíků je lze při přípravě výluhu vytřepat do vody.

Průměrné hodnoty všech kroků technologických úprav jsou pro názornost uvedeny v tabulce 4 a v grafu na obrázku 13, vyjádření v % je v grafickém zobrazení na obrázku 14.

Tabulka 4: Průměrné koncentrace DOC ve vzorcích po jednotlivých úpravách

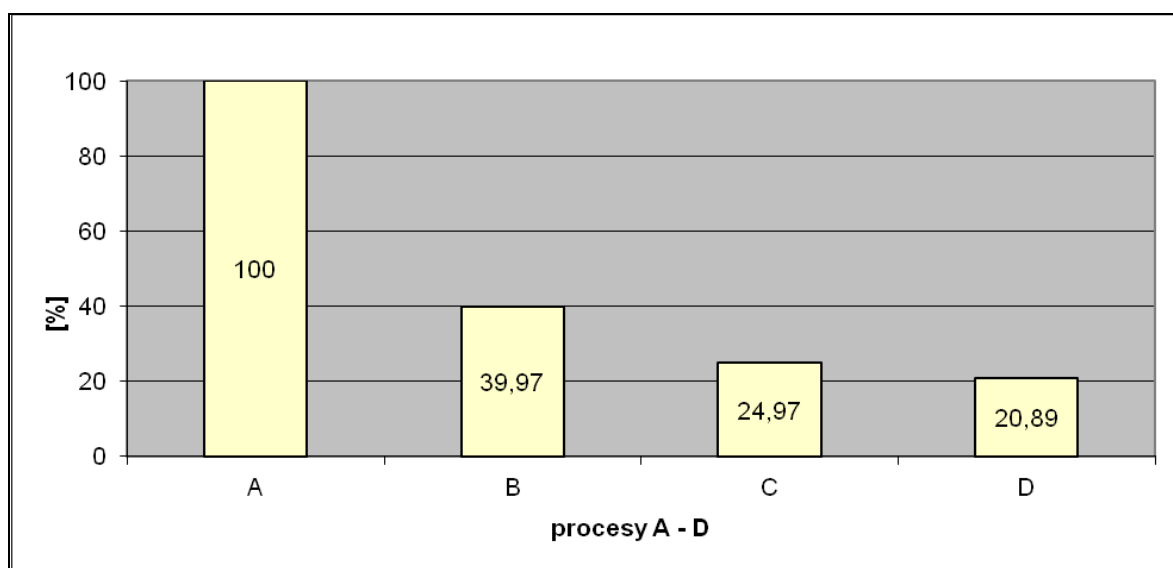
	Hodnota DOC v matrici mg/l	Hodnota DOC ve stabilizátu mg/l	Hodnota DOC po stabilizaci a biodegradaci mg/l	Hodnota DOC po biodegradaci mg/l
Průměrný vzorek	1 256	502	314	262
Hodnoty v %	100	40	25	21

Vzhledem k velice nízkým rozdílům mezi jednotlivými vzorky jedné řady (A – D), je možné říct, že průměrné hodnoty příliš nezkrusí samostatné výsledky a neskrývá se v nich nějaká velká chyba nebo nepřesnost.



Obrázek 13: Průměrné hodnoty kontaminantu ve všech krocích

V grafech na obrázcích 13 a 14 jsou prakticky stejné závislosti. Jednou jsou vyjádřeny jako koncentrace kontaminantu v mg/l (obrázek 13) a podruhé v procentech téhož. Je, myslím si, dobré jasně vidět, nejen na jakou koncentraci hodnota DOC klesla (to kvůli hodnocení dle vyhlášky č. 294/2005 Sb.), ale i kvůli účinnosti technologického postupu. Na obrázku 14 je hodnota kontaminantu DOC zobrazena v %. Je vztažena k základní matici, která je 100 %.



Obrázek 14: Účinnost jednotlivých kroků procesu

7. ZÁVĚR

V závěru své diplomové práce bych chtěl shrnout a zhodnotit výsledky měření a posoudit na jejich základě možnost dalšího využití hodnocené metodiky úpravy odpadů.

Celou diplomovou práci jsem zpracoval sám, stejně jako pokusy a provedenou činnost s odpady. Úprava materiálu, příprava solidifikátu, stabilizátu, úprava biodegradací i odběry vzorků je má práce. Laboratorní analýzy jsou externí.

Výsledky měření, které jsou uvedeny v kapitole 4, nejsou posuzovány z pohledu konkrétních čísel nebo možnosti opakování pokusu. Nelze přesně namíchat stejnou skladbu odpadu. Nebylo cílem vyhodnotit pouze účinnost jednotlivých metod, ale rozhodnout, zda jsou předpoklady snížení DOC v upravovaných odpadech reálné a otevřít cestu k dalším podrobnějším výzkumům. Na základě naměřených hodnot je možné říci, že lze použít bioorganismy (bakterie), které jsou vhodné pro úpravu neropných, rozpustných uhlovodíků a při přísném dodržování režimu technologie solidifikace a stabilizace je možné aplikovat proces biodegradace. Pro zhodnocení této metodiky je potřebné provést tato měření s větší četností na větší skupině vzorků. Bylo by žádoucí aplikovat i další druhy bakterií.

Měření bylo provedeno na skupině odpadů, jejíž přibližná skladba je v tabulce 2. Vzorek o poměrně velké hmotnosti, cca 400 kg, jsem homogenizoval a rozdělil na pět dílů (vzorků). Každý z pěti dílů jsem dále rozdělil na čtyři části. V prvním byl, jako v základní matrici, změřen parametr DOC ve výluhu. Zde, jak se dalo očekávat, byl minimální rozptyl hodnot. Druhý a třetí jsem podrobil předepsaným postupem stabilizaci. Druhý zůstal beze změny, pouze procházel obdobím vyžrávání, třetí jsem smísl s bakteriemi a tak jako druhý díl jsem jej ponechal procesu vyžrávání spolu s biodegradací. Čtvrtý díl jsem pouze biodegradoval. Po třech měsících, kdy jsem nechal vzorky bez činnosti, jsem je opět homogenizoval a odebral z nich metodou kvartace část potřebnou pro analýzu.

Výsledky jsou, z pohledu předpokládaného snížení hodnoty DOC nad očekávání dobré. Počáteční hodnota DOC (všechny výsledky jsou brány z průměrných hodnot pěti vzorků) byla 1 256 mg/l, po samotné stabilizaci potom 502 mg/l. Nepotvrdily se hodnoty, které jsem čerpal z dat naměřených u provozovatele zařízení. Důvody však mohou být různé, je možný rozdíl v provedené solidifikaci, stabilizaci v laboratorních a provozních

podmínkách. Z původně očekávané hodnoty poklesu na přibližně 20 %, je hodnota obsahu DOC na 40 % původního obsahu DOC po aplikaci samostatné stabilizace, solidifikace.

Tento materiál by nemohl být uložen na skládku typu S-OO!

Zato hodnota po stabilizaci a biodegradaci byla na 314 mg/l a to znamenalo na 25 % původní hodnoty DOC v matrici. Metoda biodegradace implementované do stávající technologie výrazně posunula výsledek do lepších hodnot, než samotná původní technologie. **Takto upravené odpady by již mohly být uloženy na skládku typu S-OO s povoleným zvýšeným obsahem DOC.**

Čistá biodegradace na tom byla ještě lépe. Výsledek byl 262 mg/l, to znamená 21 % původní hodnoty. Platí opět možnost uložení na skládku typu S-OO s povoleným zvýšeným obsahem DOC.

Nyní zůstává otázkou, zda je tento výsledek lepší proto, že:

- stabilizační činidla zničila část násady bakterií,
- nebo že byly látky sorbovány v činidlech (vápno, cement, bentonit), bakterie se k nim nedostaly a v roztoku (rozpuštěný organický uhlík) přešli do výluhu,
- nebo je to pouze náhoda, vliv měření a jiné příčiny.

Využití samotné biodegradace jako jediné metody úpravy těchto druhů odpadů není možné především proto, že nepokrývá nároky na úpravu nebezpečných vlastností odpadu ani potřebu solidifikace.

Důležité však je, že myšlenka vylepšení procesu solidifikace, stabilizace je správná a založená na měřitelném důkazu. Celá práce byla velice náročná, ať již vstupními odpady, kterých bylo pro tento pokus zpracováno přibližně 400 kg, tak i vstupními surovinami. Náročné je i manipulování se vzorky, kterých je velké množství (20 ks) a musí být uloženy v takových podmínkách, kdy probíhá proces biodegradace. V neposlední řadě je zde i cenová stránka věci, neboť takovýto pokus si nemůže nikdo běžně dovolit, tím spíše ne student bez zázemí. Cena analýz i práce s nimi strávená je pro delší opakovatelný pokus, s větší a různorodou skladbou odpadů nemyslitelná.

Druhou částí mého hodnocení je využitelnost tohoto procesu z pohledu praxe. Víím, že dnes provozovatelé zařízení buď nepřijímají odpady s vysokým obsahem DOC ve

výluhu, nebo při jejich zpracování již dopředu počítají s nevyhovující analýzou a berou na sebe rizika s tím spojená, což se projeví na ceně odpadu pro původce.

Cílem této práce bylo ověřit, zda vřazení procesu biodegradace do procesu solidifikace, stabilizace může mít vliv na obsah DOC ve výsledném solidifikátu, stabilizátu. Lze říci, že tento předpoklad byl ověřen a dále může být rozvíjen a ověřován na větším souboru vzorků.

Další otázkou, kterou jsem ve své diplomové práci posuzoval, byl odhad technické náročnosti pro realizaci úprav vřazením biodegradace do stávajících technologií solidifikace, stabilizace. Na tuto otázku nelze na základě provedených měření odpovědět jednoznačně. Lze jít cestou jednoduché úpravy pouze přidáním vhodných kultur do vsázky, nebo jít cestou zařazení samostatné biodegradace před úpravu solidifikace, stabilizace nebo po jejich vyzrání. Relevantní posouzení těchto možností lze vyhodnotit pouze realizací dalších měření a zhodnocení účinnosti těchto způsobů v závislosti na získaných datech.

Výsledkem mé práce je tedy, jak se zdá, více otázek než odpovědí. Pokud nedojde ke změně legislativy, je reálné tuto problematiku lépe a podrobněji zkoumat a posoudit.

Seznam použité literatury

1. Česká republika. Vyhláška 294/2005 Sb.: O podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu. In: *Sbírka zákonů*. 2005.
2. Česká republika. Zákon 76/2002 Sb.: O integrované prevenci a změně některých zákonů. In: *Sbírka zákonů*. 2002.
3. *Foute asbestsaneerders niet aangepakt* [online]. Holandsko, 2008 [cit. 2013-04-21]. Dostupné z: www.nu.nl
4. Česká republika. Zákon 185/2001 Sb.: „O odpadech a změně některých zákonů“. In: *Sbírka zákonů*. 2001.
5. Česká republika. Zákon 154/2010 Sb.: O předcházení vzniku odpadů a o nakládání s nimi při dodržování ochrany životního prostředí. In: *Sbírka zákonů*. 2010.
6. Česká republika. Vyhláška 381/2001 Sb.: Katalog odpadů. In: *Sbírka zákonů*. 2001.
7. Česká republika. Vyhláška 383/2001 Sb.: O podrobnostech nakládání s odpady. In: *Sbírka zákonů*. 2001.
8. Česká republika. Vyhláška 554/2002 Sb.: Vzor žádosti o vydání IPPC. In: *Sbírka zákonů*. 2002.
9. Česká republika. Zákon 100/2001 Sb.: O posuzování vlivů na životní prostředí a o změně některých souvisejících zákonů. In: *Sbírka zákonů*. 2001.
10. Česká republika. Zákon 25/2008 Sb.: O integrovaném registru znečišťování životního prostředí. In: *Sbírka zákonů*. 2008.
11. Česká republika. Zákon 201/2012 Sb.: O ochraně ovzduší. In: *Sbírka zákonů*. 2012.
12. Česká republika. Vyhláška 415/2012 Sb.: Stanovení emisních limitů. In: *Sbírka zákonů*. 2012.
13. Česká republika. Zákon 254/2001 Sb.: Vodní zákon. In: *Sbírka zákonů*. 2011.
14. Vyhláška 123/2012 Sb.: Stanovení poplatků za vypouštění odpadních vod do vod povrchových. In: *Sbírka zákonů*. 2012.
15. Česká republika. Vyhláška 450/2005 Sb.: O náležitostech nakládání se závadnými látkami a náležitostech havarijního plánu In: *Sbírka zákonů*. 2005.
16. Evropská unie. Směrnice Rady ES 99/31/EC: O skládkách odpadů. In: *Úřední věstník*. 1999.

17. Evropská unie. Směrnice Rady 86/278/EHS: O ochraně životního prostředí. In: *Úřední věstník*. 1986.
18. Evropská unie. Směrnice Rady 87/217/EHS: O předcházení a snižování znečištění životního prostředí azbestem. In: *Úřední věstník*. 1987.
19. Evropská unie. Směrnice Rady 96/59/ES: O odstraňování polychlorovaných bifenylů a polychlorovaných terfenylů (PCB/PCT). In: *Úřední věstník*. 1996.
20. Evropská unie. Směrnice Rady 91/689/EHS: O nebezpečných odpadech. In: *Úřední věstník*. 1991.
21. KOŽENÝ, J. Metody solidifikace nebezpečného odpadu. *Odpady*. roč. 8, č. 10, s. 22-25. ISSN 1210-4922.
22. KAFKA, Z. a J. PUNČOCHÁŘOVÁ. Stabilizace/solidifikace jako metoda pro zneškodňování nebezpečných odpadů. *EKO*. č. 4, s. 10-13. ISSN 1210-4728.
23. Česká republika. Technický předpis 09/2008 Ministerstva životního prostředí: Zrušení ČSN 1439 "Stanovování NEL". In: *Úřední věstník*. 2008.
24. VACENOVSKÁ, B. a R. DROCHYTKA. Solidifikace kalů z biologického čištění průmyslových odpadních vod obsahujících nebezpečné látky. In: *International Conference 70 Years of FCE STU*. Bratislava, 2008, s. 126-133. ISBN 978-80-227-1979-6.
25. VACENOVSKÁ, B. a R. DROCHYTKA. Možnosti využití různých druhů pojiv při solidifikaci nebezpečných odpadů. In: *Maltoviny*. Brno, 2010, s. 222-228. ISBN 978-80-214-4204-7.
26. ŽERAVA, Z. *Čistírenské kaly - současnost a budoucnost*. Brno, 2009. 68 s.
Dostupné z:
http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=5612.
Diplomová práce. VUT Brno.
27. MEANS, J.L. a L.A. SMITH. *The Application of Solidification/Stabilization to Waste*. V dokumentu je uvedeno: Vyd. 1. Boca Raton: Lewis Publishers, 1994, 334 s. ISBN 978-15-667-0080-1.
28. KAFKA, Z. a J. PUNČOCHÁŘOVÁ. Pojiva a aditiva pro chemickou stabilizaci odpadů. *Chemické listy*. roč. 96, č. 10, s. 800-804. ISSN 1213-7103.
29. VONDRUŠKA, M. *Stabilizace/solidifikace odpadů*. Vyd. 1. Brno: VUTUM, 2001, 27 s. ISBN 80-214-2016-2.

30. VACENOVSKÁ, B. a R. DROCHYTKA. Nové možnosti likvidace tekutých nebezpečných odpadů solidifikací. *Odpadové fórum*. č. 4, s. 3270-3274. ISSN 978-80-02-02011-0.
31. ČSN EN 1484. *Stanovení obsahu TOC (DOC)*. 1998. vyd. Praha: Český normalizační institut, 1998.
32. ČSN EN 12457 – 4. *Stanovení vodného výluhu zemin*. 1999. vyd. Praha: Český normalizační institut, 1999.
33. BAKTOMA spol. s r.o. [online]. 2007 [cit. 2013-04-25]. Dostupné z: www.baktoma.cz
34. BC.MICHAL HORNÍK. *Koncentrace NEL a ropných uhlovodíků C10-C40 při solidifikaci odpadů: Bakalářská práce VŠB – TU Ostrava*. 2011. vyd. Ostrava: VŠB – TU Ostrava, 2011, 48 s

Seznam obrázků

Obrázek 1: Letecký pohled, skládka Ďáblice (A.S.A. spol. s r.o., 2009)	2
Obrázek 2: Azbest v komunální sféře ³	4
Obrázek 3: Solidifikace odpadu (foto Navrátil, duben 2005)	14
Obrázek 4: Vykládka kašovitého odpadu (foto Navrátil, březen 2007)	17
Obrázek 5: Příjem sypkých odpadů (foto Navrátil, březen 2007)	18
Obrázek 6: Kazety pro vyžrávání solidifikátu (duben, 2002)	19
Obrázek 7: Odtěžení vyžralého solidifikátu (září, 2010)	26
Obrázek 8: Diagram pracovního postupu	31
Obrázek 9: Hodnota DOC v matrici	34
Obrázek 10: Hodnota kontaminantu po stabilizaci	35
Obrázek 11: Hodnota kontaminantu po stabilizaci a biodegradaci	36
Obrázek 12: Hodnota kontaminantu po biodegradaci	37
Obrázek 13: Průměrné hodnoty kontaminantu ve všech krocích	38
Obrázek 14: Účinnost jednotlivých kroků procesu	38

Seznam tabulek

Tabulka 1: Hodnoty DOC, dělení hranice obsahu	16
Tabulka 2: Dominantní odpady přijímané v použitých vzorcích	27
Tabulka 3: Koncentrace DOC v jednotlivých vzorcích po jednotlivých úpravách	33
Tabulka 4: Průměrné koncentrace DOC ve vzorcích po jednotlivých úpravách	37